

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**Сумський державний університет**  
**Факультет електроніки та інформаційних технологій**  
(повна назва інституту/факультету)  
**Кафедра комп'ютеризованих систем управління**  
(повна назва кафедри)

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ Петро ЛЕОНТЬЄВ

(підпис)

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

12 грудня

2024 р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА**  
**на здобуття освітнього ступеня \_\_\_\_\_ магістр \_\_\_\_\_**  
(бакалавр / магістр)

зі спеціальності 176 «Мікро- та наносистемна техніка» \_\_\_\_\_,  
(код та назва)

Освітньо-професійної програми «Нанотехнології та біомедичні системи»

(освітньо-професійної / освітньо-наукової)

(назва програми)

на тему: Отримання та структурно-морфологічні характеристики низьковимірних матеріалів для електродів літій-іонних акумуляторів на основі ZnO

Здобувачки групи ФЕ.м-31 Пащенко Анастасії Андріївни

(шифр групи)

(прізвище, ім'я, по батькові)

Кваліфікаційна робота містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

\_\_\_\_\_  
(підпис)

Анастасія ПАЩЕНКО  
(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ здобувача)

Керівник професор кафедри КСУ, проф., д.т.н. В'ячеслав ПЕРЕКРЕСТОВ

(посада, науковий ступінь, вчене звання, Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Кафедра комп'ютеризованих систем управління

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Зав. кафедри КСУ

\_\_\_\_\_ Петро ЛЕОНТЬЄВ  
\_\_\_\_\_ 2024 р.

### ЗАВДАННЯ

на кваліфікаційну роботу магістра здобувачу вищої освіти

Пашенко Анастасії Андріївни

(Прізвище, ім'я, по-батькові повністю)

1. Тема проекту (роботи) «Отримання та структурно-морфологічні характеристики низьковимірних матеріалів для електродів літій-іонних акумуляторів на основі ZnO» затверджена наказом ректора СумДУ від «08» листопада 2024р. №1156-VI
2. Термін здачі студентом закінченого роботи 04.12.2024р.
3. Вихідні дані до кваліфікаційної роботи Параметри системи плазма-конденсат для отримання пористих систем цинку, технологічні умови формування наносистем Zn, ZnO, CuO та гетеропереходу ZnO/CuO; розрахункові параметри енергії десорбції та термалізації атомів, аналітичні та експериментальні дані, отримані методами растрової електронної мікроскопії (PEM), рентгенівської дифракції (XRD), елементного аналізу.
4. Зміст кваліфікаційної роботи (питання, що підлягають розробленню) Фізичні основи конденсації речовини поблизу термодинамічної рівноваги у системі плазма-конденсат. Методика отримання пористих конденсатів цинку при різних технологічних параметрах. Процес формування наноструктур Zn, ZnO за допомогою газотранспортного термічного випаровування. Дослідження методів отримання наносистем CuO у різних температурних умовах. Моделювання та дослідження гетеропереходу ZnO/CuO для сенсорних та енергетичних застосувань. Аналіз структурно-морфологічних характеристик отриманих матеріалів методами PEM, рентгенівської дифракції та спектроскопії дифузного відбиття. Вплив технологічних параметрів на морфологічні та фазові характеристики конденсатів.
5. Перелік графічних матеріалів: Схема електродинамічної системи плазма-конденсат для формування пористих систем цинку. Графічна модель процесу конденсації речовини на підкладці з урахуванням термалізації атомів. PEM-зображення структур наносистем Zn, ZnO та їх електроннограми. PEM-зображення структур наносистем CuO та порівняльний аналіз електроннограм. Схема та модель отримання гетеропереходу ZnO/CuO із зазначенням структури покриття. Графіки залежності морфологічних характеристик (діаметр нанодротів, пористість) від температури та потужності розряду. Рентгенівські дифрактограми зразків ZnO та CuO з визначенням фазового складу. Графіки впливу технологічних параметрів на якість та стабільність утворених структур.

#### 6. Календарний план виконання роботи

Номер етапу	Зміст етапу виконання роботи	Термін виконання
1	Вивчення методів дослідження щодо вимірювання характеристик низьковимірних матеріалів для електродів літій-іонних акумуляторів	23.09 - 30.09

2	Опрацювання літератури	1.10 - 05.10
3	Розгляд сучасних досягнень в дослідженнях вимірювання характеристик низьковимірних матеріалів для електродів літій-іонних акумуляторів	06.10 - 08.10
4	Проведення експериментів з отримання пористих систем цинку та наносистем Zn, ZnO, CuO. Дослідження структурно-морфологічних характеристик отриманих зразків методами РЕМ, рентгенівської дифракції та елементного аналізу	08.10 - 16.10
5	Аналіз результатів дослідження та формування висновків	18.10 - 20.10
6	Оформлення кваліфікаційної роботи магістра	25.10 - 02.11

7. Дата видачі завдання " 15 " вересня \_\_\_\_\_ 2024 р.

Керівник проекту:

Професор кафедри КСУ, проф., д.т.н.

\_\_\_\_\_

(науковий ступінь, вчене звання, посада)

В'ячеслав ПЕРЕКРЕСТОВ

\_\_\_\_\_

(підпис)

\_\_\_\_\_

(Ім'я ПРІЗВИЩЕ)

Здобувач:

гр. ФЕ.м-31

\_\_\_\_\_

(шифр групи)

Анастасія ПАЩЕНКО

\_\_\_\_\_

(підпис)

\_\_\_\_\_

(Ім'я ПРІЗВИЩЕ)

## АНОТАЦІЯ

**Записка:** 57 сторінок, 14 рисунків, 5 таблиць, 63 використаних джерела.

**Обґрунтування актуальності теми роботи:** сучасний розвиток технологій вимагає створення високоефективних літій-іонних акумуляторів (ЛІА), які є основою енергозабезпечення для портативної електроніки, електромобілів та відновлюваної енергетики. Вдосконалення електродних матеріалів на основі наноструктурованого ZnO дозволяє значно покращити їх електрохімічні характеристики, такі як питома ємність, стабільність та швидкість заряджання. Розробка методик отримання низьковимірних пористих матеріалів і дослідження їх структурно-морфологічних властивостей є важливим кроком до створення ефективних електродів для ЛІА.

**Об'єкт дослідження:** низьковимірні матеріали на основі оксиду цинку (ZnO) для електродів літій-іонних акумуляторів.

**Мета роботи:** розробка методики отримання пористих низьковимірних матеріалів на основі ZnO та дослідження їх структурно-морфологічних характеристик з метою покращення електрохімічних властивостей для застосування в літій-іонних акумуляторах.

**Методи дослідження:** газотранспортне термічне випаровування для отримання наноструктур ZnO; растрова електронна мікроскопія (РЕМ) для дослідження морфології матеріалів; рентгенівська дифракція (XRD) для визначення фазового складу; елементний аналіз та спектроскопія дифузного відбиття для аналізу оптичних властивостей.

**Результати:** було розроблено методику отримання пористих систем ZnO із заданими морфологічними характеристиками. Проведені експерименти показали, що зміна технологічних параметрів (температури, тиску газу, потужності розряду) дозволяє контролювати розміри та структуру отриманих наноматеріалів. Досліджено структурно-морфологічні характеристики отриманих зразків ZnO, CuO та гетеропереходу ZnO/CuO, які демонструють високу стабільність та потенціал для покращення характеристик ЛІА.

**Ключові слова:** НАНОСТРУКТУРИ, ZnO, ЛІТІЙ-ІОННІ АКУМУЛЯТОРИ, ПОРИСТІ СИСТЕМИ, НИЗЬКОВИМІРНІ МАТЕРІАЛИ, ГЕТЕРОПЕРЕХІД ZnO/CuO, РАСТРОВА ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД РОЗРОБЛЕНОСТІ ДОСЛІДЖЕНЬ ЩОДО ВИМІРЮВАННЯ ХАРАКТЕРИСТИК НИЗЬКОВИМІРНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЕЛЕКТРОДІВ ЛІТІЙ-ІОННИХ АКУМУЛЯТОРІВ.....	10
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ОТРИМАННЯ ПОРИСТИХ СИСТЕМ ЦИНКУ .....	29
2.1 Критерії та фізичні основи конденсації речовини поблизу термодинамічної рівноваги в системі плазма-конденсат .....	29
2.2 Методика отримання конденсатів цинку .....	32
РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ .....	36
3.1 Отримання наносистем Zn, ZnO.....	36
3.2 Отримання наносистем CuO.....	42
3.3 Отримання гетеропереходу ZnO/CuO.....	45
ВИСНОВКИ.....	48
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	51

**ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, ТЕРМІНІВ**

**LIB** – літій-іонні батареї

**LiEDC** – літій етилен дикарбонат

**MOF** – метал-органічні каркаси

**NiO** – нікель

**SEI** – електролітний інтерфейс

**ZnO** – оксид цинку

**ЛІА** – літій-іонні акумулятори

**НСПК** – накопичувальні системи плазма-конденсат

**РЕМ** – растрова електронна мікроскопія

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Сучасний розвиток відновлюваної енергетики та мобільних технологій ставить високі вимоги до енергоємності, надійності та довговічності акумуляторних систем. Літій-іонні акумулятори (ЛІА), завдяки високій питомій енергоємності та ефективності, стали основою для енергозабезпечення багатьох пристроїв – від портативної електроніки до електромобілів. Однак подальший прогрес у цій сфері потребує вдосконалення матеріалів для електродів, які визначають характеристики акумуляторів, зокрема їхню енергоємність, швидкість заряджання та стійкість до циклічного навантаження.

Останні дослідження свідчать, що наноструктуровані матеріали мають значний потенціал для поліпшення властивостей електродів ЛІА. Серед них особливу увагу привертають наноструктури на основі ZnO, які поєднують високу електропровідність, хімічну стабільність та здатність до зберігання іонів літію. Пористі структури з нанонитками дозволяють ефективно збільшувати питому поверхню електродів, що сприяє поліпшенню їхніх електрохімічних характеристик. Крім того, використання таких структур допомагає мінімізувати механічні пошкодження, що виникають під час заряджання та розряджання.

Незважаючи на значний потенціал ZnO як матеріалу для електродів, існують проблеми, пов'язані з отриманням наноструктур із високою відтворюваністю морфологічних характеристик та контролем їхньої пористості. Багато методів синтезу вимагають складних технологічних умов або не забезпечують достатньої однорідності матеріалів. У цьому контексті розробка нових підходів до формування наноструктур ZnO з можливістю керування їхньою архітектурою є важливим кроком для створення ефективних електродних матеріалів. Тема дослідження є актуальною як з точки зору фундаментального розуміння процесів структуроутворення, так і для вирішення практичних завдань у галузі енергетики.

**Об'єктом дослідження** є низьковимірні матеріали на основі ZnO для електродів літій-іонних акумуляторів.

**Предмет дослідження** – процеси отримання та структурно-морфологічні характеристики пористих наноматеріалів на основі ZnO.

**Мета дослідження** – розробка технології отримання низьковимірних пористих матеріалів на основі ZnO для електродів літій-іонних акумуляторів та дослідження їхніх структурно-морфологічних характеристик для покращення електрохімічних властивостей..

Відповідно до мети, поставлені наступні **завдання**:

- провести літературний огляд розробленості досліджень щодо вимірювання характеристик низьковимірних матеріалів для електродів літій-іонних акумуляторів
- описати критерії та фізичні основи конденсації речовини поблизу термодинамічної рівноваги в системі плазма-конденсат;
- дослідити методику отримання конденсатів цинку;
- визначити отримання наносистем Zn, ZnO;
- здійснити отримання наносистем CuO;
- отримати гетероперехід ZnO/CuO.

У роботі використані такі **методи**: газотранспортне термічне випаровування для отримання нанонитей ZnO; електронна мікроскопія для дослідження морфології матеріалів; рентгенівська дифракція для визначення фазового складу; спектроскопія дифузного відбиття для аналізу оптичних властивостей.

**Наукова новизна** полягає в розробці нового підходу до отримання пористих матеріалів на основі ZnO з контролем їхньої морфології за допомогою самоорганізації в умовах малих пересичень у системі плазма-конденсат, що дозволяє забезпечити високу відтворюваність та стабільність структури для застосування в електродах літій-іонних акумуляторів.

**Апробація результатів.** Основні результати дослідження оприлюднені на наукових конференціях та опубліковані в рецензованих виданнях. Представлено тези та статті, що підтверджують актуальність та новизну отриманих даних.

Робота складається зі вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг роботи становить 54 сторінки.



Практичне значення отриманих результатів полягає у тому, що вони можуть бути використані для розробки технологій виготовлення електродних матеріалів із заданими характеристиками для літій-іонних акумуляторів. Запропоновані підходи також мають перспективу застосування у створенні сенсорів та каталізаторів.

## РОЗДІЛ 1

### ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД РОЗРОБЛЕНОСТІ ДОСЛІДЖЕНЬ ЩОДО ВИМІРЮВАННЯ ХАРАКТЕРИСТИК НИЗЬКОВИМІРНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЕЛЕКТРОДІВ ЛІТІЙ-ІОННИХ АКУМУЛЯТОРІВ

Розвиток літій-іонних акумуляторів (далі – ЛІА) є однією з ключових тенденцій сучасної енергетики та електроніки завдяки їх високій енергоємності та тривалому циклічному життю. Для покращення експлуатаційних характеристик ЛІА активно досліджуються нові матеріали для анодів, які здатні зберігати велику кількість літію, забезпечуючи високу ємність і стабільність при циклічному використанні.

Однак, дослідження впливу наноструктурованих матеріалів на характеристики анодів для ЛІА залишається недостатньо вивченим, що вимагає подальшого аналізу для розробки оптимальних електродних матеріалів з покращеними експлуатаційними властивостями. Так, дослідження К. Пана та ін., було присвячене розробці квітоподібних плівок ZnO–NiO–C, які демонструють високу оборотну ємність та швидкісну здатність для анодних матеріалів літій-іонних батарей. У статті підкреслюється, що, незважаючи на високий теоретичний потенціал ZnO (987 мАг/г), матеріал зазвичай стикається з проблемами низької оборотної ємності та поганої циклічності через недостатню електропровідність та значну об'ємну змінність під час циклів зарядки-розрядки. Автори пропонують інноваційний підхід із включенням нікелевих часток і вуглецевої фази, що забезпечує суттєве покращення електрохімічних характеристик [1;47].

Важливою особливістю досліджених плівок є квітоподібна архітектура мікросфер, які складаються з наноаркушів. Така структура забезпечує значно більшу площу контакту між електродом та електролітом, що сприяє покращенню швидкісної здатності та підвищенню стабільності матеріалу під час багаторазових циклів. Нікелева фаза, утворена під час початкового розряду, виконує роль каталізатора, покращуючи реакційну здатність матеріалу та сприяючи підвищенню електропровідності.

Експериментальні результати отримані у статті К. Пана свідчать, що плівки ZnO–NiO–C зберігають оборотну ємність понад 485 мАг/г після 50 циклів зарядки-розрядки, демонструючи відмінну стабільність у порівнянні з чистими плівками ZnO. Наявність нікелевих часток не лише покращує провідність, але й зменшує об'ємні зміни матеріалу під час циклу, що є ключовим фактором для підвищення тривалої стабільності. Дослідження також показують, що плівки мають відмінні швидкісні характеристики при різних температурних режимах термічної обробки, зокрема, при 400 °С.

Особливу увагу автори приділяють впливу морфології плівок на їх електрохімічні властивості. Квітоподібна структура сприяє збільшенню електродно-електролітної взаємодії, що, в поєднанні з провідністю та каталізаторними властивостями нікелю, забезпечує високі швидкості зарядки-розрядки без значних втрат ємності. Електрохімічні імпедансні вимірювання підтверджують нижчий опір заряду у плівок ZnO–NiO–C порівняно з чистими плівками ZnO, що свідчить про кращу електрохімічну кінетику.

У висновку вчені підкреслюють, що поєднання квітоподібної архітектури з нікелевими частками та карбоном суттєво покращує електрохімічні властивості матеріалу. Автори відзначають можливості використання таких наноструктурованих плівок не лише для літій-іонних батарей, а й для інших пристроїв, таких як сонячні елементи та сенсори, що відкриває нові перспективи для розвитку перехідних металевих оксидів у технологіях зберігання енергії.

Інші вчені, зокрема Ц. Лі та ін., розглянули синтез та електрохімічні властивості мікросфер ZnO/NiO з порожнистою структурою «жовток-оболонка», які демонструють високу продуктивність як анодний матеріал для літій-іонних батарей (LIB). Використання метал-органічних каркасів (MOF) як прекурсорів дозволило отримати мікросфери з оптимальною структурою, що сприяє покращенню електрохімічних характеристик. Така структура забезпечує більшу площу взаємодії з електролітом, що сприяє швидкій зарядці та покращеній стабільності під час багаторазових циклів зарядки-розрядки [6;18].

Важливим аспектом дослідження є комбінація оксидів цинку (ZnO) і нікелю (NiO), яка забезпечує синергійний ефект, що підвищує електропровідність та поліпшує здатність до зберігання літію. Під час експериментальних досліджень зразки показали високу оборотну ємність – понад 1000 мАг/г після 200 циклів при струмі 0.1 А/г. Дослідники вказують на те, що така продуктивність є значно кращою, ніж у матеріалів з монооксидною структурою, завдяки унікальній порожнистій структурі, яка дозволяє ефективно контролювати об'ємні зміни матеріалу під час циклів [20;25].

Електрохімічні випробування продемонстрували, що мікросфери ZnO/NiO зберігають свою структурну цілісність після великої кількості циклів, що свідчить про їхню стабільність. Це важливо для довготривалого використання в пристроях зберігання енергії, таких як акумулятори. Крім того, структура «жовток-оболонка» допомагає зменшити опір переносу заряду, що сприяє зниженню втрат енергії під час роботи батареї.

Проведені дослідження також показали, що поєднання нанорозмірних частинок та пористої оболонки сприяє швидкому проникненню електроліту і дозволяє досягти кращих швидкісних характеристик. Це робить матеріал перспективним для використання в високошвидкісних пристроях. Мікросфери демонструють чудову здатність до зберігання енергії навіть при високих швидкостях зарядки, що дозволяє ефективно використовувати їх у різних технологіях зберігання енергії.

Таким чином, синтезовані мікросфери ZnO/NiO з порожнистою структурою показали видатні характеристики для використання в літій-іонних батареях, зокрема, високу ємність, стабільність та швидкісні можливості. Використання таких матеріалів відкриває нові можливості для розробки високопродуктивних енергонакопичувальних систем.

У дослідженні М. Шнабеля та його колег з Лоуренсівської національної лабораторії, було встановлено новий клас анодних матеріалів для літій-іонних акумуляторів, заснованих на аморфному сплаві Al-Si-Mn, з метою розв'язання проблем, пов'язаних із тривалою стабільністю та ефективністю традиційних анодів

на основі кремнію. Основною проблемою кремнієвих анодів є велике збільшення об'єму під час процесу літіювання та делітіювання, що призводить до механічної деградації та нестабільного твердого електролітного інтерфейсу (SEI). Автори дослідження пропонують використання аморфних металевих сплавів як альтернативу, що має потенціал для зниження цих негативних ефектів завдяки більш стабільній структурі та кращій електрохімічній стабільності [30;31].

Синтез аморфних сплавів Al-Si-Mn здійснювався методом сплавлення та швидкого охолодження (*splat quenching*), що дозволяє досягти високих швидкостей охолодження, запобігаючи утворенню кристалічних фаз. Як показують результати рентгенівської дифракції (XRD), отриманий сплав має аморфну структуру без явних ознак кристалічних доменів. Така структура є ключовою для забезпечення механічної цілісності матеріалу під час багаторазових циклів літіювання-делітіювання, оскільки відсутність кристалічних меж значно знижує ризик тріщин і руйнування аноду під час роботи батареї. Це особливо важливо для збільшення терміну служби літій-іонних батарей, що є критичним фактором у комерційному використанні таких матеріалів.

Електрохімічні характеристики аморфного сплаву Al-Si-Mn вивчалися за допомогою циклічної вольтамперометрії та гальваностатичного циклування. Під час експериментів сплав показав високу оборотну ємність понад 900 мАг/г, що значно перевищує ємність традиційних анодів на основі графіту. При цьому сплав демонструє низький потенціал літіювання, що робить його привабливим для використання у високоефективних літій-іонних акумуляторах. Зазначена висока ємність та низький потенціал літіювання свідчать про те, що аморфний сплав може забезпечити високу енергетичну щільність, що є важливим показником для розробки нових поколінь акумуляторів.

Ключовим аспектом стабільної роботи анодів є формування SEI. У статті підкреслюється, що на поверхні аморфного сплаву Al-Si-Mn утворюється тонкий і стабільний твердий електролітний інтерфейс, багатий на флуоровані неорганічні сполуки, такі як LiF і F-P-O групи. Ці сполуки утворюються внаслідок розкладу солі електроліту LiPF<sub>6</sub> та забезпечують високий рівень пасивації поверхні

електрода, що зменшує кількість побічних реакцій з електролітом. Це відрізняє SEI на аморфному сплаві від SEI на кремнієвих анодах, де часто формуються нестабільні органічні карбонатні сполуки, що призводять до втрати активного матеріалу та погіршення довговічності батарей [51;53].

Аналіз SEI за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS) показав, що у порівнянні з традиційними кремнієвими анодами, на поверхні аморфного сплаву Al-Si-Mn формується значно тонший шар SEI, в якому майже відсутні органічні карбонатні сполуки, такі як LiEDC (літій етилен дикарбонат), що є типовими для SEI на кремнієвих анодах. Відсутність цих нестабільних органічних фаз сприяє довготривалій стабільності інтерфейсу та зменшенню побічних реакцій під час циклів зарядки та розрядки, що забезпечує більш стабільну та ефективну роботу батарей у порівнянні з традиційними анодами.

Таким чином, дослідження проведене науковцями із з Лоуренсівської національної лабораторії демонструє, що аморфний сплав Al-Si-Mn є перспективним матеріалом для використання у літій-іонних акумуляторах завдяки своїй високій електрохімічній стабільності, великій ємності та здатності формувати стабільний і тонкий твердий електролітний інтерфейс. Отримані результати відкривають нові можливості для розробки анодних матеріалів, які здатні забезпечити значне підвищення енергоефективності та тривалості експлуатації літій-іонних батарей..

Дослідники із Польщі у 2016 р. синтезували тривимірні пористі нановолокна NiO для використання як аноди у літій-іонних акумуляторах. Ці наноструктури продемонстрували покращену циклічну стабільність і зберегли специфічну ємність 400 мАг/г після 50 циклів [60;62]. Автори зауважили, що традиційні анодні матеріали на основі вуглецю мають низку недоліків, зокрема проблеми з осадженням літійєвих дендритів, що може спричинити коротке замикання. NiO пропонується як альтернатива через вищу розрядну платформу порівняно з графітом, що дозволяє зменшити ризик утворення дендритів та покращити безпеку акумуляторів. Висока теоретична ємність NiO (718 мАг/г) також робить його перспективним матеріалом для анодів.

Синтез NiO нанородів був здійснений за допомогою комбінації методів сол-гель та електроспінінгу. При підготовці прекурсорів використовували полівінілпіролідон (PVP), етанол і ацетат нікелю, що дозволило отримати рівномірні нанofібри, які після термообробки перетворювалися на пористі нанороди NiO. Термообробка проводилася при трьох температурах (400, 500 і 600°C), що вплинуло на кристалічну структуру та морфологію матеріалів. Згідно з результатами рентгенівської дифракції, зразок, оброблений при 500°C, продемонстрував найкращі результати завдяки чистій фазі NiO та оптимальним параметрам пористості.

Детальні електрохімічні випробування показали, що нанороди NiO, оброблені при 500 °C, мають найкращу циклічну стабільність та високу оборотну ємність. Початкова ємність зразків складала 1127 мАг/г, що значно перевищує теоретичне значення для NiO, а після 50 циклів ємність залишалася на рівні 400 мАг/г. Цей результат підкреслює значення наноструктурованих матеріалів для підвищення стабільності та ефективності літій-іонних акумуляторів, що робить NiO нанороди перспективними для тривалого використання.

У статті також акцентується увага на формуванні твердого електролітного інтерфейсу (SEI), який утворюється на поверхні електрода під час перших циклів зарядки-розрядки. У процесі зарядки відбувається реакція нікелевих наночасток з Li<sub>2</sub>O, що дозволяє відновлювати NiO і, таким чином, сприяє довготривалій роботі акумуляторів. Однак початкові цикли супроводжуються певними втратами ємності через формування нестабільного SEI.

Загалом, результати дослідження свідчать, що синтезовані поруваті 3D нанороди NiO мають значний потенціал для використання як анодний матеріал у літій-іонних батареях. Висока оборотна ємність, хороша циклічна стабільність та низькі втрати під час циклів зарядки-розрядки роблять цей матеріал перспективним для подальших досліджень та промислового застосування.

В іншому дослідженні Д. Ванг із групою науковців вивчили гібриди нанокарбонів з металевими оксидами як перспективні анодні матеріали для літій-іонних акумуляторів. Гібриди на основі нанокарбону та NiO показали високу

ємність завдяки конверсійним реакціям, що забезпечують стабільну продуктивність при циклічному використанні [5;40]. Автори підкреслили, що одним із ключових факторів розвитку акумуляторів нового покоління є створення матеріалів з високою енергоємністю, тривалим терміном служби та низькою вартістю. Традиційні матеріали, такі як оксиди літію та графіт, домінують у комерційних акумуляторах, але вони обмежені інтеркаляційним механізмом зберігання літію. Металеві оксиди (MOs) забезпечують нові можливості завдяки механізму перетворення, який відкриває перспективи підвищення енергетичних та потужностних характеристик.

Особливий інтерес викликають наноструктуровані MOs, які демонструють покращені кінетичні властивості під час літіювання та делітіювання. Проблема значного об'ємного розширення під час вставки літію частково вирішується завдяки застосуванню наноструктур. При цьому оксиди металів виявляють стабільні ємності, що в 2-3 рази перевищують показники графітових анодів. Однак, основним недоліком MOs є їх низька електропровідність, що обмежує швидкість електрохімічних реакцій, а також схильність до агрегації, яка ускладнює застосування в реальних умовах.

Значний прогрес досягнуто завдяки впровадженню нанокарбону, зокрема, вуглецевих нанотрубок (CNTs) та графену, як провідних добавок у гібридні електроди. Поєднання графену та металевих оксидів дозволяє покращити провідність та створити міцну електропровідну мережу, що значно підвищує електрохімічні характеристики. Наноструктуровані оксиди металів у комбінації з графеном показують чудові результати завдяки синергетичному ефекту: MO перешкоджає агрегації графенових шарів, а графен забезпечує рівномірний розподіл наночастинок та поліпшений транспорт зарядів.

Експериментальні дослідження гібридних електродів, що поєднують графен з оксидами кобальту ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), заліза ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), марганцю ( $\text{MnO}_2$ ), а також оксидів олова ( $\text{SnO}_2$ ), продемонстрували високу ємність, стабільну циклічність та високу швидкісну здатність. Наприклад, електроди  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{graphene}$  показують ємність понад 900 мАг/г після 30 циклів, а оксиди олова у поєднанні з графеном — понад



1400 мАг/г після 150 циклів. Ці результати підкреслюють перспективність гібридних структур для покращення зберігання енергії в літій-іонних батареях.

Загалом, дослідження вчених вказує на те, що гібридні наноструктури на основі нанокарбону та оксидів металів мають значний потенціал для створення високопродуктивних анодів для літій-іонних акумуляторів.

У дослідженні Е. Квартароне та ін., у 2016 р., було представлено графітовані ZnO наноаркуші як перспективні аноди для літій-іонних акумуляторів. Графітовані наноаркуші, отримані методом гідротермічного синтезу, демонстрували специфічну ємність понад 600 мАг/г після 100 циклів, що є одним з найкращих результатів для ZnO-анодів на той час [6]. У дослідження також розглянуто сучасні вуглецеві матеріали, які використовуються як аноди в літій-іонних батареях (LIBs). Основним матеріалом для анодів є графіт, який має теоретичну ємність 372 мАг/г і потенціал приблизно 0,1 В по відношенню до літію. Незважаючи на те, що графіт використовується в комерційних акумуляторах вже багато років, його обмежена ємність є фактором, що стримує подальший розвиток LIBs з більшою енергетичною щільністю. Тому дослідники активно шукають нові вуглецеві матеріали, які могли б забезпечити кращу продуктивність і довговічність.

Серед перспективних альтернатив графіту досліджуються два типи вуглецевих матеріалів: «твердий» (неупорядкований) і «м'який» (графітований) вуглець. Твердий вуглець характеризується високою оборотною ємністю, що може досягати 600 мАг/г, що значно перевищує можливості графіту. Така ємність зумовлена наявністю дефектів і порожнин у структурі, що сприяє кращому зберігання літію. Однак він має меншу об'ємну щільність через більшу частку порожнин, що є певним недоліком у деяких застосуваннях.

М'який вуглець, навпаки, має структуру, подібну до графіту, і характеризується меншою ємністю, близькою до 372 мАг/г. При цьому він має вищу об'ємну щільність, що робить його привабливим для певних застосувань, де важлива саме компактність матеріалу. Крім того, обидва типи вуглецю мають певні недоліки, зокрема схильність до об'ємних змін під час циклів зарядки та розрядки,

що може призвести до деградації матеріалу і зменшення ефективності батарей з часом.

Дослідження також охоплює новітні наноматеріали на основі вуглецю, зокрема вуглецеві нанотрубки (CNT) та графен. Одношарові нанотрубки (SWCNT) можуть досягати теоретичної ємності до 1116 мАг/г, що робить їх одними з найбільш перспективних матеріалів для анодів. Мультишарові нанотрубки (MWCNT) мають нижчу ємність, але вони все ще перевищують показники традиційного графіту. Графен також має високий потенціал, з ємністю до 780-1116 мАг/г, що дозволяє значно підвищити енергоефективність LIBs.

Таким чином, у статті Е. Квартароне та ін. підкреслюється, що сучасні вуглецеві матеріали, особливо наноматеріали, мають великий потенціал для розвитку нових анодів для літій-іонних батарей. Незважаючи на деякі недоліки, такі як висока вартість виробництва та екологічні проблеми, їхнє застосування може суттєво покращити продуктивність батарей та відкрити нові можливості для зберігання енергії.

Дослідження Л. Лі та ін., 2013 р. було спрямоване на використання нановолокон нікелю як анодів для літій-іонних батарей. У цьому дослідженні синтезували порожнисті нанотрубки NiO за допомогою біошаблону з фільтрувального паперу. Отримані матеріали демонстрували специфічну ємність понад 620 мАг/г після 100 циклів та хорошу стабільність [7]. У роботі зазначається, що NiO є привабливим матеріалом через високу теоретичну ємність (718 мАг/г) і здатність до зберігання літію завдяки конверсійному механізму. Однак основною проблемою NiO є великі об'ємні зміни під час циклів літіювання та делітіювання, що призводить до механічної деструкції електрода та швидкого зниження ємності. У зв'язку з цим дослідження орієнтоване на розробку наноструктур, що можуть зменшити ці об'ємні зміни та покращити стабільність електрода [59].

У роботі використовуються фільтрувальні папери як біотемплат для синтезу нанотрубок NiO. Метод передбачає нанесення нітрату нікелю на поверхню паперу з наступною термічною обробкою для отримання порожнистих наноструктур NiO. Цей процес дозволяє створити пористі нанотрубки, що складаються з наночастинок

NiO, діаметром 200–300 нм, з товщиною стінки близько 10–20 нм. Отримані нанотрубки демонструють високу площу поверхні (83,35 м<sup>2</sup>/г), що сприяє кращому контакту між електролітом та активним матеріалом, а також зменшує негативний вплив об'ємних змін.

Електрохімічні випробування нанотрубок NiO показали значне покращення стабільності та оборотної ємності електродів. Після 100 циклів при струмі 200 мА/г зразки продемонстрували стабільну ємність на рівні 600 мАг/г з ефективністю понад 99%. Автори підкреслюють, що порожниста структура нанотрубок забезпечує достатній простір для розширення під час літіювання, що дозволяє зменшити механічні напруження та запобігти руйнуванню електрода.

Важливою особливістю досліджених матеріалів є їх здатність до високошвидкісної зарядки-розрядки. Електроди демонструють стабільну роботу при струмах до 1000 мА/г, зберігаючи ємність до 500 мАг/г після 100 циклів. Це робить порожнисті нанотрубки NiO перспективними для застосування у високопродуктивних літій-іонних батареях, де необхідна швидка зарядка без значних втрат ємності.

Результати цього дослідження показують, що синтезовані порожнисті нанотрубки NiO є ефективними анодними матеріалами для літій-іонних батарей завдяки високій ємності, стабільності та покращеній циклічній продуктивності. Використання біотемплатного методу є простим і екологічно безпечним підходом для створення пористих наноструктур з високою площею поверхні та чудовими електрохімічними властивостями.

Д. Ванг з групою дослідників аналізували наноструктури Si–Ni як анодні матеріали для літій-іонних батарей. Нанострижні Si–Ni, отримані методом електродепозиції, показали високу ємність у 3249 мАг/г після 30 циклів при коефіцієнті утримання 95,7% [8]. Д. Ванг зазначає, що силіцій (Si) привертає велику увагу як перспективний анодний матеріал завдяки своїй високій теоретичній ємності, яка значно перевищує ємність традиційного графіту. Однак основною проблемою є суттєві об'ємні зміни, що відбуваються під час літіювання та делітіювання, що призводить до швидкої деградації структури матеріалу. У статті

пропонується рішення цієї проблеми за допомогою наноструктур Si–Ni, які завдяки своїм фізико-хімічним властивостям здатні зменшити об'ємні зміни та підвищити стабільність електрода.

Синтез наностержнів Si–Ni проводився за допомогою плазмового хімічного осадження парів (PECVD) на підкладку з електродепонованих наноконів нікелю. Цей метод дозволяє отримати однорідні наноструктури Si, що покривають поверхню нікелевих наноконів. SEM-аналіз показав, що середній діаметр стержнів Si становить 200-300 нм, а їх висота – приблизно 600 нм. Така наноструктурована система забезпечує достатню кількість простору між стержнями, що дозволяє зменшити негативний вплив об'ємного розширення під час літіювання.

Електрохімічні дослідження показали, що наностержні Si–Ni демонструють високу оборотну ємність. Перший цикл зарядки продемонстрував ємність у 4125 мАг/г з кулонівською ефективністю 92%. Після 30 циклів при швидкості C/5 зберігалася ємність 3249 мАг/г з коефіцієнтом утримання 95,7%. Це значно перевищує показники для традиційних анодів, що свідчить про перспективність даного матеріалу для тривалого використання в літій-іонних батареях [17;50].

Зазначено, що однією з ключових переваг наноструктур Si–Ni є здатність їхньої структури компенсувати об'ємні зміни під час циклів зарядки-розрядки. Збільшення діаметра наностержнів під час літіювання не призводить до злиття стержнів між собою завдяки початково створеному простору між ними. Це дозволяє зберегти механічну цілісність матеріалу і підвищити ефективність його роботи на довгих циклах.

Вчені зауважують, що метод синтезу наностержнів Si–Ni є ефективним та економічним, забезпечуючи одержання матеріалу з високою ємністю та стабільністю для анодів літій-іонних батарей. Впровадження таких матеріалів у комерційні акумулятори дозволить значно підвищити їх енергоефективність та тривалість експлуатації.

У дисертації «Анодні матеріали на основі вуглецю для літій-іонних батарей» Ю. Яо, дослідника з австралійського Університету Вуллонгонга, проводилось дослідження карбонових анодних матеріалах для літій-іонних батарей.

Використовуючи багатошарові вуглецеві нанотрубки, вчений встановив, що вони здатні забезпечувати оборотну ємність у 340-350 мАг/г, завдяки високій провідності і стабільності матеріалів [9]. Вчений зазначає у своїй роботі, що однією з головних проблем сучасних літій-іонних батарей є обмежена ємність графітових анодів, яка становить близько 372 мАг/г [3;11;40].

У роботі також вивчені різні типи вуглецевих матеріалів, зокрема графітовані мікрокульки (МСМВ), вуглецеві нанотрубки (CNT), а також композити на основі графіту з металевими покриттями, такими як олово (Sn). Зокрема, графітовані мікрокульки демонструють стабільність при циклах зарядки-розрядки та забезпечують оборотну ємність близько 325 мАг/г. Однак метою дослідження є збільшення цієї ємності шляхом модифікації вуглецевих структур.

Одним із підходів для підвищення ємності є використання вуглецевих нанотрубок, які мають потенціал зберігати більшу кількість літію завдяки своїй наноструктурі. Електрохімічні дослідження показують, що нанотрубки можуть досягати ємності 340-350 мАг/г. Крім того, використання вуглецевих наноматеріалів дозволяє підвищити кінетичні характеристики анодів, що сприяє швидкій зарядці та розрядці батарей.

Додатково досліджується можливість підвищення ємності графіту за допомогою нанесення металевих покриттів, таких як олово. Композити графіт-олово показали збільшену ємність порівняно з чистим графітом завдяки хімічним реакціям між оловом і літієм, що створюють додаткові можливості для зберігання літію.

Цікавим є дослідження У. Тенга та ін., проведене у 2018 р. Так, вчені синтезували аморфні карбон-покрите пористі наноаркуші ZnO, що знайшли застосування як анодні матеріали для літій-іонних та натрій-іонних акумуляторів. Завдяки простому методу гідротермального синтезу та хімічного осадження парів, наноаркуші були рівномірно покриті аморфним карбоновим шаром товщиною 5 нм. Це покриття сприяло покращенню електропровідності та стабільності матеріалу під час циклів зарядки-розрядки, що дозволило досягти ємності 851 мАг/г після 50 циклів. Крім того, структура наноаркушів забезпечувала велику

площу контакту електродів з електролітом і скорочення шляхів дифузії йонів літію, що сприяло підвищенню швидкісних характеристик.

Також у дослідженні було продемонстровано, що структура пористих наноаркушів ZnO з аморфним карбоновим покриттям не тільки покращує електрохімічні характеристики, але й значно покращує стабільність матеріалів при високих швидкостях розряду [8;10]. Це підкреслило перспективи використання таких матеріалів для акумуляторів з високою ємністю та швидкістю зарядки, що є важливим аспектом для сучасних акумуляторних технологій, зокрема для електромобілів та портативних пристроїв.

Дослідники Гонконгського університету науки і технологій К. Хуан та ін., представили інноваційний підхід до створення пористих наноаркушів ZnO, вирощених безпосередньо на мідних підкладках, як аноди для літій-іонних акумуляторів. Ці наноструктури були синтезовані за допомогою хімічного осадження в розчині з подальшою термічною обробкою, що дозволило досягти стабільних електрохімічних характеристик. Вчені виявили, що початкова розрядна ємність цих наноаркушів становила 1120 мАг/г, а після 100 циклів при щільності струму 0.5 А/г залишилася стабільною на рівні 400 мАг/г. Основним фактором, що сприяв таким показникам, є пориста структура, яка поліпшує електрохімічну продуктивність шляхом підвищення площі поверхні для реакцій і кращої дифузії йонів [11;48].

У роботі доведено, що застосування пористих ZnO наноаркушів на мідних підкладках дозволяє значно покращити циклічну стабільність та зберегти високі електрохімічні показники після тривалих циклів. Крім того, використання мідних підкладок забезпечувало кращу електропровідність і зменшувало втрати ємності під час експлуатації акумуляторів, що є важливим для тривалої роботи пристроїв з високим енергоспоживанням.

Е. Мадос та її колеги із Тель-Авівського університету вивчали синтез та електрохімічну поведінку кремнієвих нанодротів, покритих нікелем, які застосовувалися як аноди для літій-іонних акумуляторів. Вони розробили SiNi-сплавні аноди з використанням електролітичного осадження нікелю, що

забезпечило утворення нікелевих силіцидів після термічної обробки. Результати показали, що такі аноди демонстрували високий рівень збереження ємності до 620 мАг/г після 210 циклів при втраті ємності лише 0,1% на цикл [12]. У дослідженні встановлено, що нікелеві силіциди забезпечували поліпшення електропровідності та зменшення об'ємних змін під час циклів, що дозволяло уникати розтріскування матеріалу і деградації електродів.

Група науковців із Китаю, дослідили покращення електрохімічної продуктивності наноструктурованого оксиду цинку (ZnO) як анодного матеріалу для літій-іонних акумуляторів. Вони застосували полідопамінове покриття, яке сприяло утриманню морфології наночастинок при підвищеній кристалічності. Після термічної обробки наноструктуровані частинки ZnO, покриті вуглецевим шаром, показали покращену ємність, яка збільшилась з 288 мАг/г до 527 мАг/г після 100 циклів [13]. Основним фактором успішності цієї технології вчені назвали можливість збереження структури під час термічної обробки та покращення провідності завдяки вуглецевому покриттю.

Також, у дослідженні зауважено, що застосування полідопамінового покриття значно підвищує кристалічність наночастинок ZnO і покращує їхню стабільність під час тривалих циклів зарядки-розрядки. Це відкриває можливості для створення високоефективних електродних матеріалів для акумуляторів наступного покоління, особливо у випадках, коли важливо зберігати структуру наночастинок.

Вчені Бостонського університету Дж. Хонг та ін., у 2021 році представили новий підхід до створення анодів для літій-іонних акумуляторів на основі кремнієво-мідних нанодротів. Використовуючи метод імпульсної електричної розрядної обробки, дослідники синтезували нанодроти Si/Cu із високими електрохімічними характеристиками. Отримані аноди демонстрували ємність до 2092 мАг/г після 500 циклів при щільності струму 200 мА/г [14;50]. Значною перевагою у цьому дослідженні відмічають здатність мідної матриці забезпечувати високу електропровідність і стабільність структури під час тривалого використання. У роботі також акцентується увага на значенні стабільної

електропровідної матриці у структурі анодів. Так, мідна матриця не тільки покращує електропровідність кремнію, але й сприяє підтримці стабільності об'ємних змін під час циклів, що є важливим фактором для підвищення довговічності акумуляторів

Ф. Сі із групою вчених у статті «High-Performance Porous Silicon/Nanosilver Anodes from Industrial Low-Grade Silicon for Lithium-Ion Batteries», дослідили можливості використання промислового низькоякісного кремнію для створення пористих кремнієвих анодів з наночастинками срібла. Дослідники встановили, що ця структура забезпечила початкову розрядну ємність 3095 мАг/г при високій щільності струму та стабільність 1930 мАг/г після 50 циклів. Додаткове покриття відновленим оксидом графену дозволило зберегти ємність на рівні понад 1000 мАг/г після 200 циклів, що робить цей матеріал перспективним для широкого застосування у літій-іонних акумуляторах [3;5;14;15].

Дане дослідження також підкреслило важливість використання пористої структури для зменшення об'ємних змін кремнію під час циклів зарядки-розрядки. Завдяки наночастинкам срібла, інтегрованим у пори кремнієвих анодів, вдалося покращити провідність матеріалу та створити додаткові шляхи для транспортування електронів. Це дозволило не тільки підвищити циклічну стабільність, але й покращити загальні електрохімічні показники, зокрема, високу стабільність навіть при високих щільностях струму, що є важливим для тривалого використання літій-іонних акумуляторів у практичних застосуваннях.

Дослідники із Університету Парми з Італії В. Даластра та ін., провели експеримент, що стосувався впливу різних архітектур оксиду цинку (ZnO) на електрохімічні характеристики анодів для літій-іонних акумуляторів. Вони порівняли одновимірні нанострижні, двовимірні наноаркуші та тривимірні наноціпки. У результаті досліджень, найкращі результати показали двовимірні наноаркуші, які мали оборотну ємність близько 400 мАг/г після 100 циклів при струмі 1 А/г. Це було досягнуто завдяки зменшеному розміру частинок, що дозволяло збільшити площу поверхні та поліпшити процес літіації [16]



У цьому дослідженні було також відзначено, що структура багат шарових наноаркушів, хоча й забезпечує високу початкову ємність, схильна до тріщин і деградації після тривалого використання, що знижує загальну ефективність електродів. Це вказує на необхідність покращення стабільності таких структур для підвищення їхньої довговічності.

Дж. Ліу із групою вчених у статті «Carbon/ZnO Nanorod Array Electrode with Significantly Improved Lithium Storage Capability», зосередились на створенні електродів на основі вуглецево-цинкових нанострижнів для літій-іонних акумуляторів. Їхній підхід включав вуглецеве покриття нанострижнів ZnO, що значно покращило стабільність і електропровідність електродів. Завдяки такій структурі було досягнуто високої оборотної ємності в 500 мАг/г після 20 циклів, що демонструє значне покращення порівняно з чистим ZnO (Liu et al., 2009) [4;17].

Вчені встановили, що застосування вуглецевого покриття допомагає значно покращити швидкість зарядки й розрядки електродів. Крім того, карбонізація їм дозволила створити стабільну тверду електролітну інтерфазу (SEI), що сприяло покращенню довговічності електродів, зберігаючи структуру нанострижнів після тривалих циклів використання.

К. Чжан з Університету Західної Вірджинії, із колегами досліджували вплив покриття нікелем на електрохімічні характеристики ZnO-анодів. Їхні результати показали, що Ni-покрите ZnO продемонстрували значно вищу оборотну ємність (490 мАг/г) порівняно з непокритим ZnO (130 мАг/г). Нікель не тільки підвищував електропровідність, але також діяв як буфер, що зменшував об'ємні зміни під час циклів зарядки-розрядки [8;45].

Дослідження також підкреслило важливість нікелевого покриття для покращення циклічної стабільності ZnO-анодів. Вчені зазначають, що нікель сприяє розкладанню  $\text{Li}_2\text{O}$  під час циклів, що дозволяє значно підвищити ефективність реакцій літіації та зменшити втрати ємності.

Дослідження проведене китайськими вченими у 2011 р. було спрямоване на створення наноструктурованих електродів NiO для літій-іонних батарей. Їх підхід передбачав термічне окислення Ni піни за низьких температур (400 °C), що

призвело до формування тривимірних наноструктур NiO. Це дозволило досягти ємності понад 375 мАг/г навіть при високих швидкостях зарядки-розрядки (до 10С), що було пов'язано з великою площею контакту електрод-електроліт і коротким шляхом дифузії іонів літію [19]

К. Ванг та його команда зазначили, що морфологія наноструктурованих NiO є ключовою для поліпшення їх електрохімічних характеристик. Завдяки пористій структурі, електроди могли легко переносити механічні навантаження, що виникають під час швидких циклів, зберігаючи свою стабільність навіть при високих швидкостях. Крім того, близький контакт між NiO та Ni піною сприяв кращій електропровідності та підвищеній ефективності зарядки [19].

Важливим аспектом дослідження було також виявлення зростання оборотної ємності після кількох циклів використання NiO електродів. Дослідники припустили, що це пов'язано з утворенням полімерної гелеподібної плівки внаслідок деградації електроліту, яка сприяла збереженню електродної структури та покращенню довговічності батарей.

Отже, літературний огляд сучасних досліджень розробленості вимірювання характеристик низьковимірних матеріалів для електродів літій-іонних акумуляторів свідчить про те, що наноструктуровані матеріали, особливо на основі оксиду цинку (ZnO) та оксиду нікелю (NiO), є перспективними анодними матеріалами для ЛІА. Однією з головних причин їх високої ефективності є збільшена площа поверхні, що сприяє кращому зберіганню літію та підвищенню загальної продуктивності акумуляторів. Так, дослідження В. Даластри показало, що двовимірні наноаркуші ZnO мають переваги перед іншими архітектурами (одновимірні нанострижні та тривимірні наноцитки) завдяки своїй здатності підтримувати високу оборотну ємність навіть після тривалого циклічного використання. Це свідчить про те, що контроль морфології та розмірів частинок є критичним для забезпечення високої ефективності ЛІА [20-24].

У свою чергу покриття анодних матеріалів металами та вуглецем також відіграє ключову роль у покращенні їх електрохімічних характеристик. Наприклад, у дослідженні К. Чжана та його колег було виявлено, що покриття наночастинок

ZnO нікелем не тільки покращує електропровідність, але й знижує об'ємні зміни матеріалу під час зарядки та розрядки, забезпечуючи кращу стабільність та триваліший термін служби акумулятора. Крім того, нікелеве покриття полегшує розклад продуктів реакції ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), що сприяє збереженню високої ємності після кількох циклів. Ця технологія відкриває нові можливості для подовження експлуатаційного терміну ЛІА за допомогою металевих покриттів.

Карбонові покриття, як продемонстровано у дослідженні Дж. Ліу та його колег, також є ефективним методом покращення продуктивності анодів для ЛІА. Вуглецеве покриття сприяє стабілізації структури нанострижнів ZnO під час циклів зарядки-розрядки, знижуючи втрати активного матеріалу та запобігаючи деградації. Це дозволяє досягти не тільки високої початкової ємності, але й забезпечує тривалу стабільність під час циклічного використання. Вуглецеві покриття також сприяють утворенню стабільного твердого електролітного інтерфейсу (SEI), що додатково захищає анод від розкладу [25;26].

Важливим є також дослідження структури анодних матеріалів, зокрема пористих та тривимірних наноструктур, які забезпечують поліпшену дифузію іонів літію. Робота К. Ванга показала, що наноструктуровані NiO електроди демонструють високу продуктивність навіть при значних швидкостях зарядки-розрядки. Це пов'язано з наявністю великої площі контакту між електродом та електролітом, що забезпечує кращу дифузію літію. Важливо також зазначити, що пористі структури мають здатність ефективно переносити механічні навантаження під час циклів, зберігаючи свою стабільність і цілісність, що робить їх ідеальними для високошвидкісних застосувань.

Підсумовуючи, можна стверджувати, що використання низьковимірних наноструктурованих матеріалів для анодів ЛІА відкриває нові перспективи для покращення електрохімічних характеристик акумуляторів. Завдяки вдосконаленню морфології, нанесенню металевих та карбонових покриттів, а також використанню тривимірних і пористих структур, вдається значно підвищити ємність, стабільність та швидкість зарядки-розрядки ЛІА. Однак необхідність подальших досліджень з

оптимізації архітектур матеріалів залишається актуальною для досягнення ще кращих результатів та комерціалізації цих рішень у промислових масштабах.

Також слід зазначити, що проблема об'ємних змін під час циклів залишається важливим викликом, і зусилля дослідників повинні бути спрямовані на подальший розвиток технологій покриття та стабілізації структури анодів. Зокрема, майбутні дослідження можуть зосередитися на комбінуванні декількох типів покриттів, а також вивченні нових матеріалів для створення більш стійких і ефективних анодів для літій-іонних акумуляторів.

## РОЗДІЛ 2

## МЕТОДИКА ОТРИМАННЯ ПОРИСТИХ СИСТЕМ ЦИНКУ

## 2.1 Критерії та фізичні основи конденсації речовини поблизу термодинамічної рівноваги в системі плазма-конденсат

Загальновідомо, що процес конденсації можливий за додатного значення різниці хімічних потенціалів ( $\Delta\mu > 0$ ) атомів, що знаходяться в пароподібному та сконденсованому станах. Очевидно, що стаціонарна конденсація поблизу термодинамічної рівноваги характеризується незмінними в часі, досить малими та усередненими по всій поверхні росту значеннями  $\Delta\mu$ .

Процеси зародження нової фази на поверхні підкладки за незначних відхилень від рівноваги мінімізують одночасне флуктуаційне об'єднання значної кількості атомоутів у кластери. Іншими словами, незначні значення  $\Delta\mu$  створюють передумови для формування структури конденсатів шляхом вбудовування окремих атомів у поверхню росту. При цьому початковий етап формування нової фази пояснюється кінетичною теорією бар'єрної нуклеації [27–34].

Для системи плазма-конденсат за незначного відхилення від рівноваги  $\Delta\mu$  у першому наближенні визначаються співвідношенням [27]

$$\Delta\mu = (\Omega_s - \Omega_c)(P - P_0) - (S_s - S_c)(T_r - T_0), \quad (2.1)$$

де  $\Omega_s$  и  $\Omega_c$  – відповідно питомі об'єми, які припадають на одну частинку в парі та конденсаті;  $S_s$  і  $S_c$  – ентропії частинок у парі та конденсаті;  $\Delta P = (P - P_0)$  – відхилення тиску осаджуваних парів  $P$  від рівноважних значень  $P_0$ ;  $\Delta T = (T_r - T_0)$  – відхилення температури плазми  $T_r$  від рівноважного значення температури  $T_0$ , яка у нашому випадку відповідає температурі поверхні росту.

Значення рівноважного тиску парів можна визначити на основі співвідношення [26]

$$P_0 = A(T) \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T_0}\right). \quad (2.2)$$

Тут  $E_d$  – енергія десорбції адатомів у системі пара-конденсат;  $A(T) = \exp(\alpha + \beta T_0 + \gamma/T_0)$ ;  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  – характеризуючі цинк сталі [26].

Із співвідношення (2.1) випливає важливий висновок про те, що зі збільшенням температури плазми  $T_r$  відбувається зниження  $\Delta\mu$ , тобто процес конденсації у системі плазма-конденсат наближається до умов рівноваги. З точки зору фізичних уявлень це пояснюється тим, що енергія (температура) конденсуючихся атомів у системі плазма-конденсат приблизно на порядок вища за відповідну енергію у системі пара-конденсат [35]. Цей факт підвищує ймовірність випаровування адатомів.

З іншого боку, передача енергії при безпосередньому впливі частинок плазми на адатоми додатково стимулює їх повторне випаровування. Унаслідок цих двох причин у системі плазма-конденсат, у порівнянні із системою пара-конденсат, зростає ймовірність повторного випаровування адатомів або знижується  $\Delta\mu$ . Як зазначалося нами раніше у роботі [36], врахувати вплив цих двох факторів можна шляхом зниження числового значення середньої енергії десорбції  $E_d$  до ефективного значення  $E_{dr}$ , тобто:

$$E_{dr} = E_d - \langle \Delta E \rangle. \quad (2.3)$$

Тут  $\langle \Delta E \rangle$  – усереднене по всій поверхні росту зниження енергії десорбції.

Паралельно з переліченими вище процесами під дією плазми відбувається нагрівання поверхні росту до температури  $T_0$ , що також наближає систему до рівноваги. Таким чином, здійснивши заміну у (2.2)  $E_d$  на  $E_{dr}$ , а також використавши в співвідношеннях (2.1) і (2.2) температуру поверхні росту  $T_0$ , значення якої визначається впливом плазми, можна стверджувати, що надлишкова енергія

частинок плазми повністю витрачена. Тоді різниця  $(T_r - T_0) = 0$  і підстановка (2.2) та (2.3) у (2.1) дозволяє отримати співвідношення:

$$\Delta\mu = (\Omega_s - \Omega_c) \left( P - A(T_0) \exp\left(-\frac{E_d - \langle\Delta E\rangle}{k_b T_0}\right) \right) \quad (2.4)$$

Прирівнюючи праві частини співвідношень (2.1) і (2.4), можна легко отримати вираз для середнього зменшення енергії десорбції у вигляді:

$$\langle\Delta E\rangle = k_b T_0 \ln\left(1 + \frac{(S_s - S_c)(T_r - T_0)}{A(T_0)(\Omega_s - \Omega_c)} \exp\left(\frac{E_d}{k_b T_0}\right)\right) \quad (2.5)$$

Як і слід було очікувати, згідно з (2.5), зі збільшенням температури плазми  $T_r$  значення  $\langle\Delta E\rangle$  зростає. Умовно кажучи, вплив плазми на поверхню росту підвищує леткість речовини, що стимулює наближення системи до рівноваги.

Виходячи з наведених вище можливостей використовувати рівність, співвідношення (2.1) можна записати у спрощеному вигляді [27].

Виходячи з наведених вище можливостей використовувати рівність, співвідношення (2.1) можна записати у спрощеному вигляді:

$$\Delta\mu \cong k_b T (\Delta P / P_0) = k_b T \xi . \quad (2.6)$$

Тут  $\xi = (\Delta P / P_0)$  – відносне пересичення, що визначає ступінь наближення системи до термодинамічної рівноваги, яке можна також виразити у вигляді:

$$\xi = (n - n_e) / n_e , \quad (2.7)$$

де  $n$  і  $n_e$  – поточна та рівноважна концентрації атомів речовини безпосередньо над поверхнею росту. Співвідношення (2.7) надалі слугуватиме критерієм близькості системи до термодинамічної рівноваги.

## 2.2 Методика отримання конденсатів цинку

На рис. 2.1 наведено схематичне зображення перерізу розробленої нами осесиметричної НСПК, яка була використана для отримання наносистем цинку. Раніше в низці наших робіт розглядалися математична модель самоорганізації за малих пересичень у НСПК [36], а також деякі фізичні процеси, що визначають її роботу [37]. З цієї причини ми коротко зупинимося лише на основних принципах роботи НСПК.

Базовим елементом пристрою є магнетронний розпилювач із зоною ерозії 7. Пористі структури були отримані під час осадження парів цинку з плазмового стану на підкладку 3, яка розташована всередині порожнини 4. Для розуміння процесів самоорганізації за малих пересичень розглянемо особливості масопереносу речовини із зони розпилення 7 до підкладки 3 (рис. 2.1).

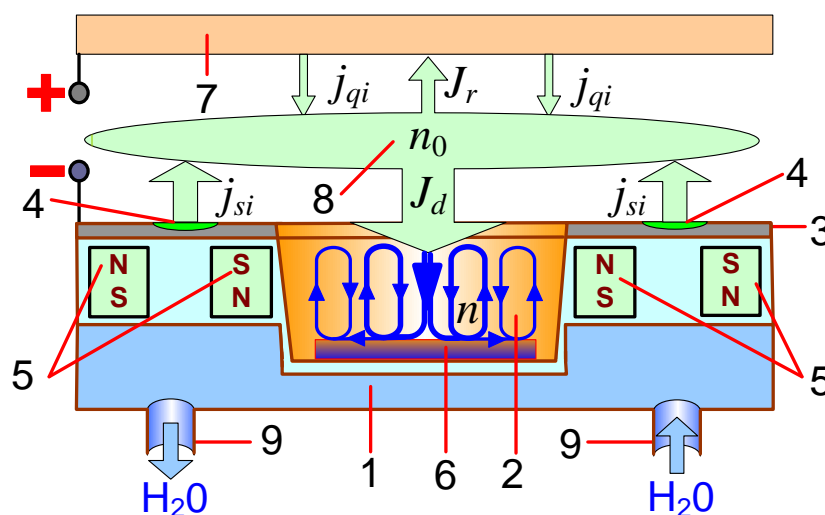


Рис. 2.1. Схематичне зображення перерізу НСПК, побудованої на базі магнетронного розпилювача з циліндричною симетрією: 1 – патрубки для подачі води, що охолоджує магнетронний розпилювач; 2 – охолоджуваний водою корпус магнетронного розпилювача (катод); 3 – підкладка; 4 – порожнина для накопичення розпилених атомів цинку; 5



– магнітна система магнетронного розпилювача; 6 – цинкова мішень; 7 – зона розпилення цинкової мішені; 8 – зона повністю термалізованих розпилених атомів; 9 – анод.

Спочатку зазначимо, що робота НСПК здійснювалася за відносно підвищених тисків аргону ( $\sim 2 \div 12$  Па). При  $P_{Ar} = 8 \div 12$  Па довжина вільного пробігу розпилених атомів становить менше 8 мм [38], що значно менше відстані від мішені 6 до анода 9. Згідно з позначеннями на рис. 2.1, сумарний розпилюваний потік становив величину  $J_s = \sum j_{si}$ . Розпилені атоми, завдяки обміну енергією з атомами робочого газу, термалізуються, усереднюючи при цьому свою енергію. Область простору, де відбувається остаточна термалізація розпилених атомів, виділена як зона 8 (рис. 2.1). Потрапивши в цю зону, атоми надалі рухаються дифузійним способом [38].

При виході розпилювальної системи в стаціонарний режим роботи дифузійні потоки розпиленого речовини  $J_d$  і  $J_r$ , відповідно, спрямовані на підкладку 3 і на поверхню анода 9 (рис. 2.1). В експерименті нами використовувалися відносно низькі потужності розряду ( $P_w = 7 \div 35$  Вт). У цьому випадку, згідно з [39]

$$J_r \approx J_s \frac{d}{d_{ts}}, \quad (2.8)$$

$$J_d \approx -J_s \left( 1 - \frac{d}{d_{ts}} \right), \quad (2.9)$$

де  $d$  – довжина термалізації розпилених атомів;  $d_{ts}$  – відстань мішень – підкладка.

У першому наближенні довжина термалізації визначається співвідношенням:

$$d \approx 16(T_v + \Delta T_p) / T_v P_{Ar} \quad (2.10)$$

Тут  $T_v = 300$  К – температура нерозігрітого робочого газу;  $\Delta T_p \approx 1700$  К – додаткова температура розігріву газу під дією розряду [39]. Таким чином, за

відносно високих тисків робочого газу ( $\sim 10$  Па)  $d=10\div 13$  мм, що значно менше, ніж  $d_{ts}$ . Тоді відповідно (8) и (9)  $J_d \gg J_r$ . Цей висновок підтверджується експериментально шляхом порівняння ефективної товщини конденсатів, сформованих за однакові проміжки часу на підкладках, розташованих на аноді 9 та всередині порожнини 4.

У цьому експерименті температура анода 9 підвищувалася виключно за рахунок впливу плазми та становила  $340$  °К.

Враховуючи викладене вище, можна стверджувати, що речовина після розпилення накопичується в області порожнини 4, що створює передумови для її конденсації на підкладку 3 навіть за умов впливу плазми на поверхню росту.

Покажемо, що при виході в стаціонарний режим роботи потік конденсованої речовини  $J_c$  в точно дорівнює  $J_d$ . Нехай сумарна концентрація атомів і йонів цинку в зоні повної термалізації 8 становить величину  $n_0$ , а поблизу підкладки 3 –  $n$  (рис. 2.1). Тоді зміни концентрації  $n$  у часі можна подати як суму вхідних і вихідних потоків у порожнину 4 (крапка над символом позначає похідну за часом):

$$\dot{n} = -D(n - n_0)/\Delta l - J_c, \quad (2.11)$$

де  $J_d = -D(n - n_0)/\Delta l$  – вхідний у порожнистий катод 4 потік розпиленої речовини;  $\Delta l$  – характерна відстань між точками спостереження  $n_0$  и  $n$ ;  $D$  – коефіцієнт взаємної дифузії атомів цинку в середовищі аргону.

У першому наближенні можна вважати  $n_0$  незмінним у часі. Тоді розв'язок рівняння (2.11) можна подати у вигляді:

$$n = \exp(-Dt/\Delta l) + n_0 - J_c \Delta l / D, \quad (2.12)$$

На основі (2.12) легко показати, що при виході системи у стаціонарний режим ( $t \rightarrow \infty$ ) завжди  $J_d = J_c$ . Таку поведінку системи можна пояснити самозбалансованими змінами  $J_c$ ,  $J_d$  и  $n$ . Якщо  $J_d < J_c$ ,  $n$  зменшується, а градієнт між точками спостереження

$n$  і  $n_a$  зростає, що збільшує вхідний у систему накопичення потік, і навпаки. Усе це в сукупності стабілізує  $J_d$  на рівні конденсованого потоку. Природно, що якщо з будь-яких причин (наприклад, через утворення пористого конденсату або зменшення тепловідведення від поверхні росту) температура конденсації змінюється, це впливає на  $J_d$  та інші параметри системи. Іншими словами, існує не лише пряма нелінійна залежність між впливом плазми на поверхню росту та її температурою  $T_0$ , але й зворотний вплив температури  $T_0$  на осаджуваний потік. Ці особливості нелінійної взаємозалежності технологічних параметрів стабілізують пересичення та дозволили створити математичну модель самоорганізації малих пересичень у НСПК [36].

Відмітимо етапи проведення експерименту:

1. Після прогрівання технологічної камери та досягнення вакууму  $\sim 10^{-4}$  Па система відкачки вимикалася, й здійснювався разовий безпроточний напуск аргону до необхідного для експерименту тиску.

2. Увімкнулися два магнетронні розпилювачі титану, розташовані безпосередньо в робочій камері та відокремлені екранами від розпилювача цинку.

3. Під час розпилення титану відбувалося поглинання залишкових хімічно активних газів. У результаті очищення робочого газу сумарний парціальний тиск усіх хімічно активних залишкових газів становив  $8 \cdot 10^{-8}$  Па.

При отриманні наносистем цинку перед початком осадження анод 9 нагрівався до температури  $570$  °К. Це сприяло реиспаруванню осадженого на анод цинку у вигляді потоку  $J_q = \sum j_{qi}$  (рис. 2.1), що додатково накопичувало речовину поблизу підкладки 3.

У якості підкладок використовували лабораторне скло та кремній. Структура, фазовий і елементний склад конденсатів досліджувалися за допомогою растрової електронної мікроскопії (РЕМ), рентгенівського та енергодисперсійного аналізів.

## РОЗДІЛ 3

### РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

#### 3.1 Отримання наносистем Zn, ZnO

Для більш детального вивчення процесу формування наносистем Zn, ZnO, CuO, а також гетеропереходу ZnO/CuO була проведена низка експериментів за різних умов. Було створено кілька серій зразків, які відрізнялися як технологічними параметрами, так і основними характеристиками. Розглянемо кожен випадок окремо.

Першу серію зразків було отримано в атмосферних умовах за кімнатної температури. Ці умови становлять значний інтерес завдяки своїй простоті реалізації та легкій адаптації до промислових масштабів у разі потреби.

Отримані зразки були досліджені за допомогою просвічувального електронного мікроскопа ПЕМ-125К. Результати дослідження представлені на рис. 3.1.1.

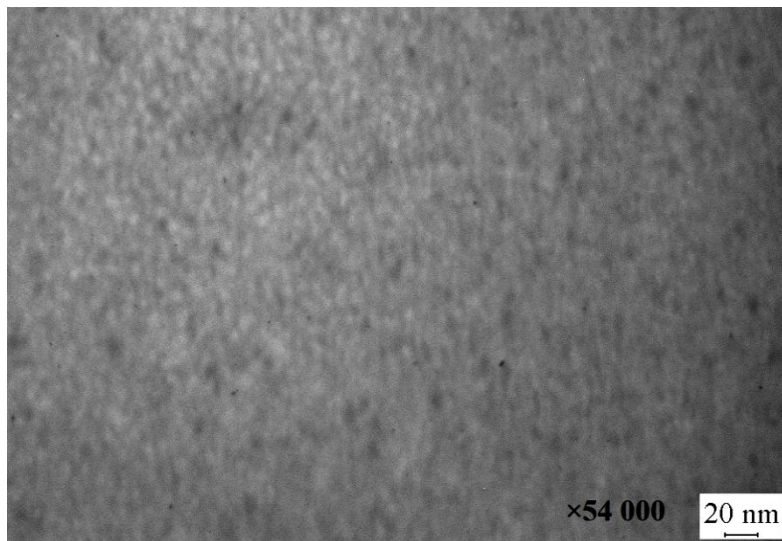


Рисунок 3.1.1 Структура зразків ZnO першої серії

Основним завданням було визначення структури отриманих зразків і оцінка їх стабільності. Тривалість напилення становила 2–3 хвилини. Очікувалося, що за таких умов структура буде аморфною. Однак, як видно, сформувалася

полікристалічна структура із зернами розміром у декілька нанометрів. Електроннограма отриманого зразка представлена на рис. 3.1.2.

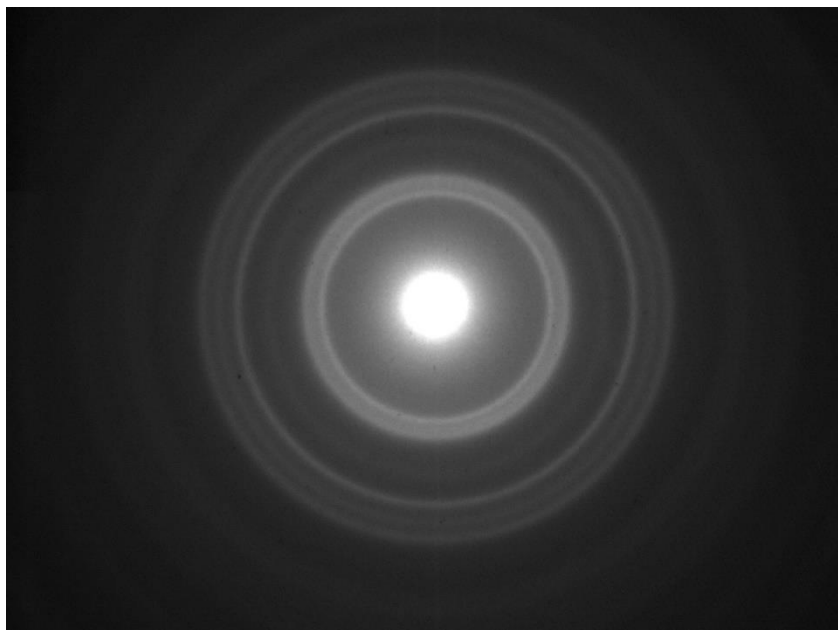


Рисунок 3.1.2 Електроннограма ZnO першої серії

Було проведено аналіз електроннограми та порівняння отриманих даних із табличними значеннями. Результати представлені у порядку розташування дифракційних кілець від центрального максимуму (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Розрахункові дані для електроннограми ZnO першої серії

Площина ( hkl )	Табличні дані ( d, Å)	Експериментальні дані ( d, Å)
100	2,8179	2,8956
101	2,4786	2,5168
102	1,9128	1,9656
110	1,6269	1,6623
103	1,4784	1,5338
200	1,4089	1,4248
203	1,0941	1,0772

З аналізу електроннограми чітко видно, що утворився полікристалічний оксид, що свідчить про відсутність необхідності в додатковому окисленні, на відміну від випадку формування ниткоподібних наносистем цинку, які будуть розглянуті далі.

Для зразків другої серії застосовувалися високотемпературні умови, близько  $400^{\circ}\text{C}$ . Щоб уникнути окислення контактів, спочатку створювався вакуум із тиском  $10^{-3}$  Па, після чого здійснювався короткочасний напуск повітря. Тривалість напилення також становила приблизно 2–3 хвилини. ПЕМ-зображення цього зразка наведене на рис. 3.1.3.

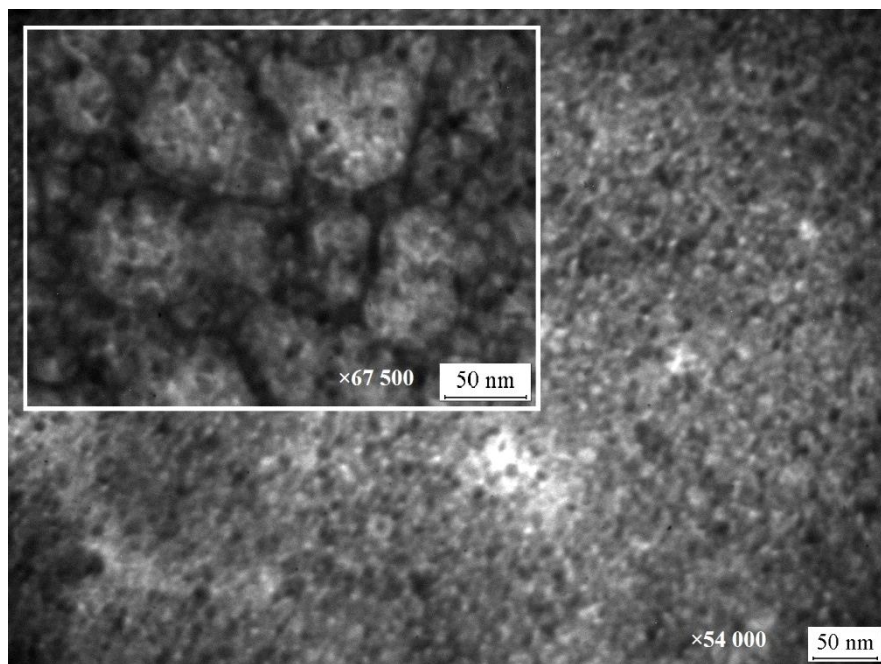


Рисунок 3.1.3 ПЕМ-зображення зразка ZnO другої серії

Під впливом електронного пучка спостерігалось злиття менших кристалів у більші, що чітко видно на рисунку.

Для зразків другої серії також було проведено аналіз електроннограми (рис. 3.1.4). Розрахункові дані наведено в табл. 3.2 для порівняння з результатами першої серії.

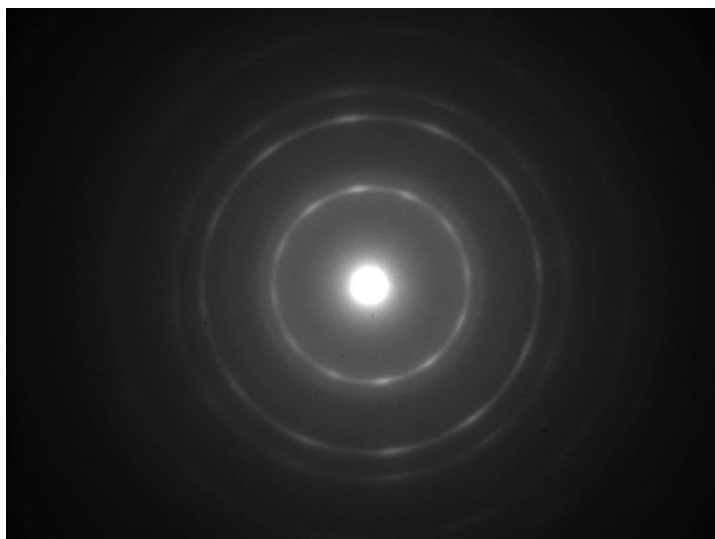


Рисунок 3.1.4 Електронограма ZnO другої серії

Таблиця 3.2

Розрахункові дані для електронограми ZnO другої серії

Площина ( hkl )	Табличні дані ( d, Å)	Експериментальні дані ( d, Å)
100	2,8179	2,8956
101	2,4786	2,5168
110	1,6269	1,6623
200	1,4089	1,4401
203	1,0941	1,0772

Як видно, в обох випадках утворився ZnO із гексагональною структурою. Цей результат додатково підтверджується дослідженнями методом рентгенівської дифракції (XRD), представленими на рис. 3.1.5.

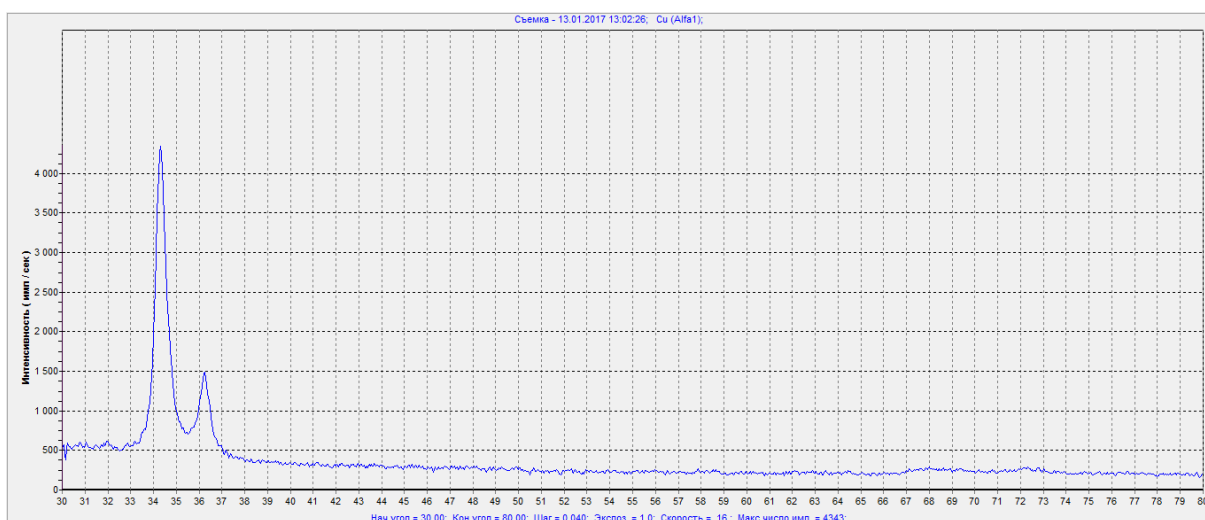


Рис. 3.1.5 Метод рентгенівської дифракції (XRD)

Далі представлено структуру зразків третьої серії. Завдяки добре освоєній технології отримання цих зразків було очікувано сформувати структуру, яка нагадує «нейронну мережу» з цинкових нанодротів.

Основними параметрами в цьому випадку були робоча температура та тиск робочого газу, зокрема аргону. Робоча температура становила близько 400–500°C, а тиск аргону – 2 Па. Також було досліджено вплив потужності розряду на товщину утворених нанодротів. Виявлено, що при збільшенні потужності розряду діаметр нанодротів зменшується, а їх структура стає більш однорідною, із меншою варіацією діаметрів. У разі застосування нижчих потужностей спостерігалось утворення пористих структур із товстих подовжених елементів, з'єднаних між собою.

Згідно з відомими літературними даними [44–46], при зменшенні потужності розряду відбувається значне пересичення, що призводить до збільшення товщини структурних елементів. Ця тенденція подальшого розвитку проявляється у вигляді формування системи огранених кристалів. Зміна структури отриманих зразків ілюструється на рис. 3.1.6.



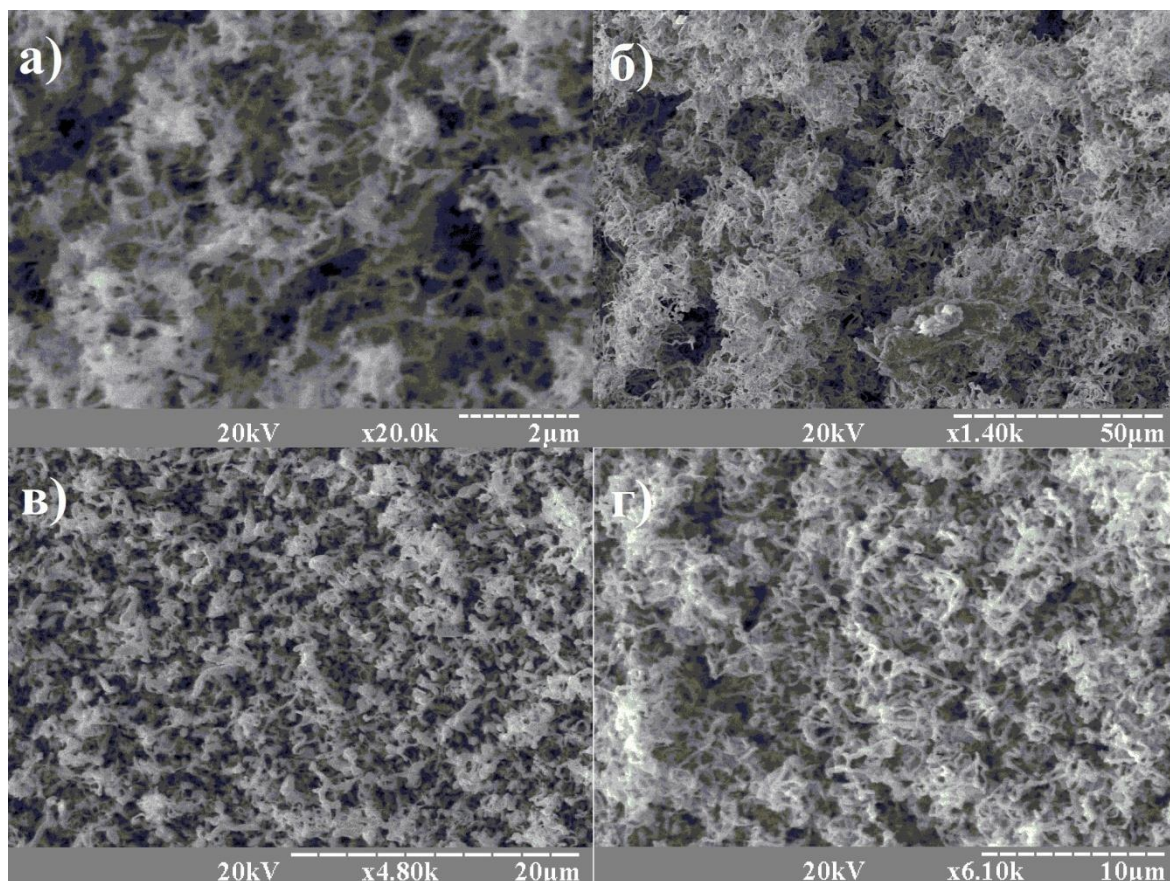


Рисунок 3.1.6 Зміна структури зразків Zn при різних технологічних параметрах: а) тонкі нанодроти (15мА, 10 хв.); б) товсті нанодроти (25 мА, 5 хв); в) товсті видовжені елементи (5мА, 1 год.); г) окиснені нанодроти Zn.

Отримані результати підтверджують висновки, зроблені раніше в роботі [13]. Безсумнівно, із точки зору застосування у високочутливих газових сенсорах найбільший інтерес становлять зразки з нанодротоми мінімального діаметра. Це пов'язано з відомою прямою залежністю між співвідношенням активної площі до об'єму та сенсорними властивостями.

Окрему увагу варто приділити методиці окиснення отриманих зразків. У ряді досліджень [47–52] ниткоподібні структури оксиду цинку формували шляхом окиснення чистого цинку. Важливо зазначити, що початкова морфологія конденсатів у цих експериментах не була ниткоподібною, й ниткоподібні структури формувалися безпосередньо в процесі окиснення.

З іншого боку, у роботі [53] проводили окиснення цинкових нанониток у повітряній атмосфері, однак отримані в цьому випадку структури ZnO значно відрізнялися від вихідних.

У даній роботі окиснення здійснювалося в автоматичному режимі за схемою, представленою в розділі 2. Було визначено, що оптимальною є температура близько 400°C. За таких умов окиснення відбувається значно швидше, ніж при нижчих температурах. Водночас важливим аспектом є використання підвищених тисків O<sub>2</sub>, оскільки низький тиск суттєво впливає на первинну структуру нанодротів Zn.

### 3.2 Отримання наносистем CuO

Аналогічно до наносистем ZnO, перша серія зразків CuO була отримана в атмосферних умовах за кімнатної температури. Результати, отримані за допомогою ПЕМ-мікроскопії, представлені на рис. 3.2.1.

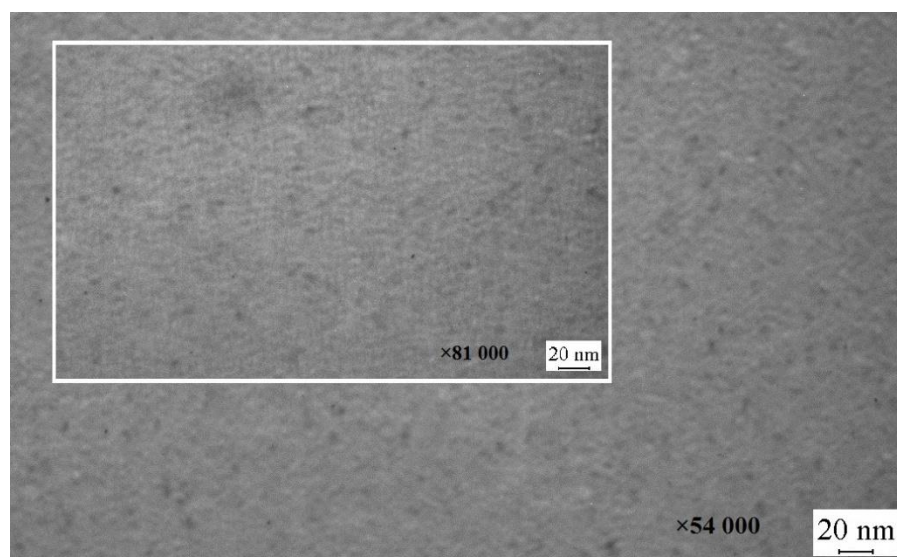


Рисунок 3.2.1 Структура зразків CuO першої серії

Очікувано, що за таких умов утворився не чистий Cu, а його оксид. Основне питання полягало у визначенні форми оксиду. Як і у випадку з цинком, було проведено розрахунок електроннограми отриманого зразка (рис. 3.2.2).

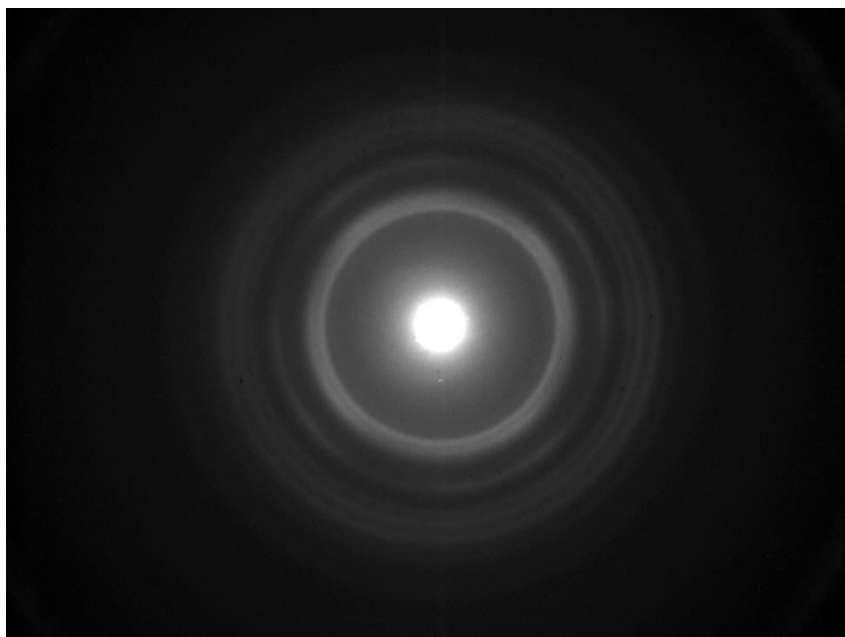


Рисунок 3.2.2 Електронограма для CuO першої серії

Результати розрахунків представлені в табл. 3.3.

Таблиця 3.3

Розрахункові дані для електронограми CuO першої серії

Площина ( hkl )	Табличні дані ( d, Å )	Експериментальні дані ( d, Å )
110	2,7529	2,8347
111	2,5263	2,5894
112	1,9629	2,0248
020	1,7134	1,7601
021	1,6228	1,6623
113	1,5066	1,5301
220	1,3764	1,381

У результаті порівняння з табличними даними встановлено, що отриманий оксид є CuO із моноклінною кристалічною ґраткою.

Аналогічні розрахунки були виконані й для зразків CuO другої серії, використовуючи той самий метод, що й для ZnO другої серії. Результати, отримані за допомогою ПЕМ-мікроскопії, наведені на рис. 3.2.3.

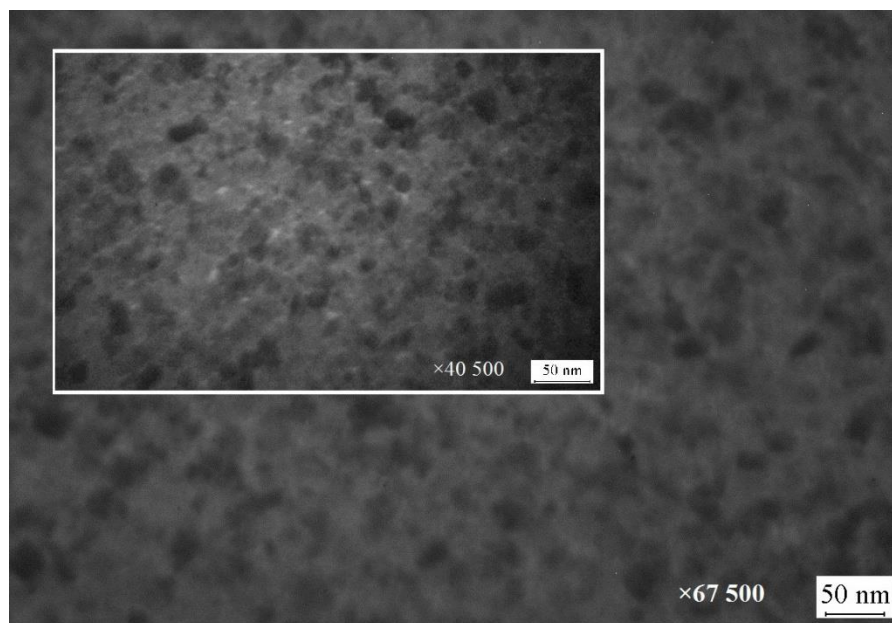


Рисунок 3.2.3 Структура зразків CuO другої серії

З рисунка видно, що структура зразків другої серії відрізняється від тих, які були отримані при низьких температурах. Окрім того, ця структура виявилася значно стабільнішою.

Електроннограма зразків другої серії представлена на рис. 3.2.4.

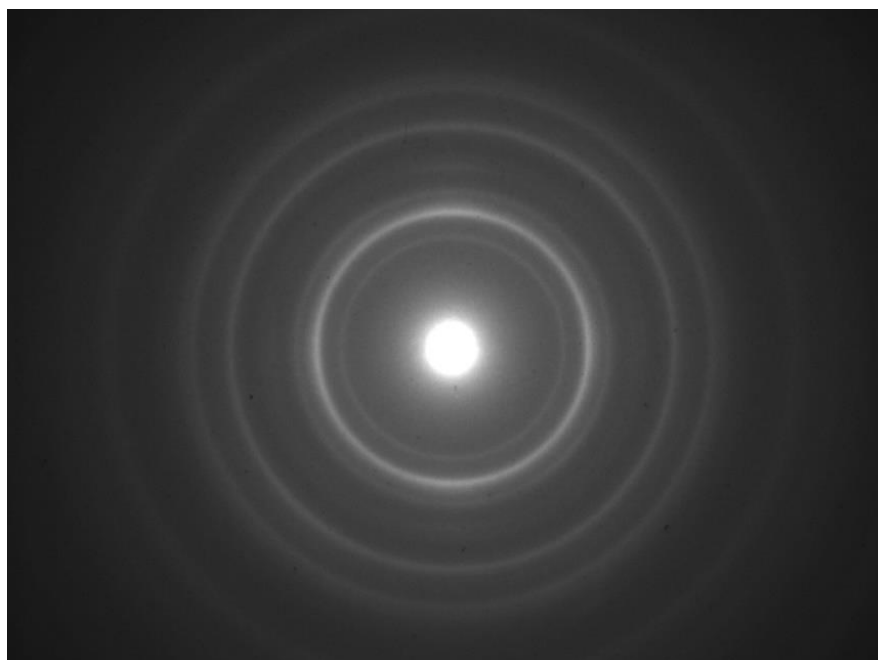


Рисунок 3.2.4 Електроннограма для CuO другої серії  
Результати її розрахунків наведені в табл. 3.4.

Розрахункові дані для електронограми CuO другої серії

Площина ( hkl )	Табличні дані ( d, Å)	Експериментальні дані ( d, Å)
110	3,01720	3,09500
111	2,46350	2,56470
200	2,13350	2,18050
211	1,74200	1,85720
220	0,15086	1,55660
331	1,34930	1,32010
321	1,14040	1,00860

Порівнявши експериментальні дані з табличними значеннями, було встановлено, що, на відміну від зразків, отриманих при низьких температурах, утворився оксид Cu<sub>2</sub>O.

### 3.3 Отримання гетеропереходу ZnO/CuO

Оксид цинку вже тривалий час застосовується як матеріал для газових сенсорів. Зменшення розміру сенсорів на основі оксиду цинку до наномасштабу відкриває можливості для значного покращення їх сенсорних характеристик у порівнянні з макроскопічними аналогами. Для удосконалення комерційно доступних газових сенсорів активно проводяться дослідження сенсорних властивостей напівпровідникових оксидів металів, спрямовані на підвищення чутливості, селективності, зменшення часу відгуку та зниження робочої температури.

Сенсорні властивості металооксидних матеріалів можуть бути значно покращені завдяки використанню наноструктур, таких як наночастинки, нанопроводи та нанострижні. Квазіодномірні металооксидні наноструктури, зокрема нанопроводи і нанострижні, мають вищу чутливість, ніж об'ємні матеріали.

Однією з основних переваг є значно більше співвідношення поверхні до об'єму, що дає змогу залучати більшу кількість поверхневих атомів, здатних брати участь у хімічних реакціях.

Крім того, склад напівпровідникових оксидних нанодротів зазвичай є більш стехіометричним, а їхня кристалічність вища порівняно з матеріалами із зернистою структурою. Також процеси електронного транспорту в 1D наноструктурах ZnO відбуваються значно ефективніше завдяки прямому шляху для носіїв заряду і меншій кількості міжзеренних кордонів [54].

Саме тому для подальшого аналізу та розробки гетеропереходу було вирішено використати зразки ZnO з 1D конфігурацією. Вихідні зразки мали таку структуру (рис. 3.3.1).

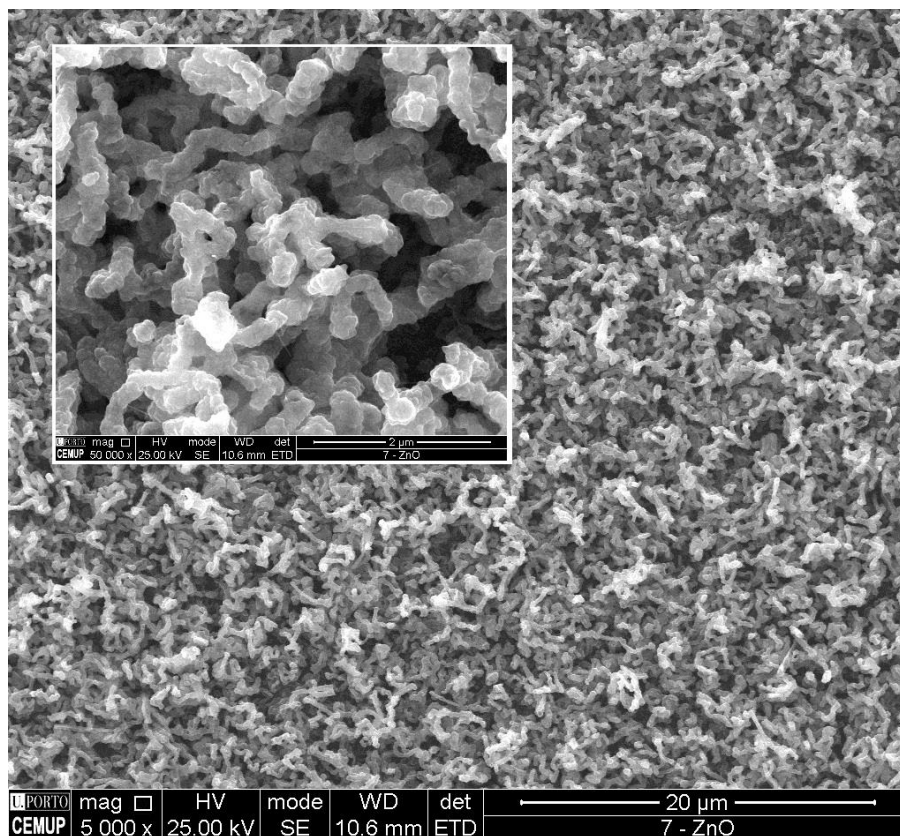


Рисунок 3.3.1 Структура вихідних зразків ZnO

На верхній шар ZnO був нанесений тонкий шар міді методом магнетронного розпилення. Частина плівки було закрито маскою для формування контактів, необхідних для подальшого дослідження отриманого зразка. Після виконання цих технологічних операцій була отримана наступна структура (рис. 3.3.2).

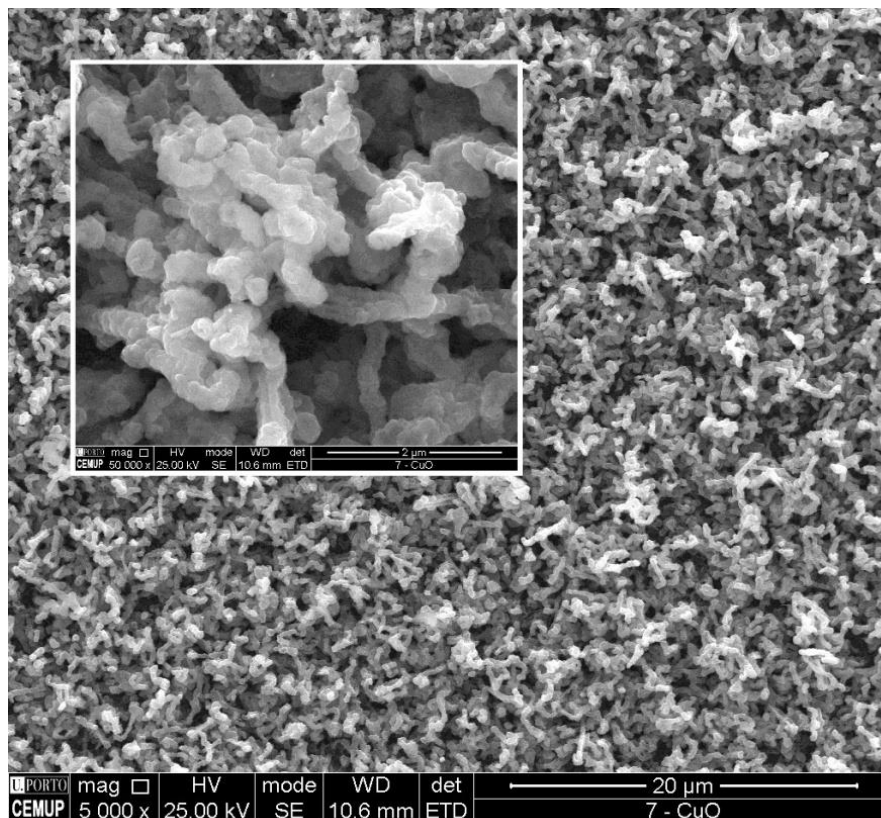


Рисунок 3.3.2 Сформований гетероперехід ZnO/CuO

З аналізу зображення можна зробити висновок, що наночастинки міді осіли на нанодротах ZnO. Однак осадження відбулося нерівномірно: частина нанодротів залишилася не покритою, а також спостерігається значний розкид по товщині покриття.

Крім того, для отриманих зразків був проведений елементний аналіз (табл. 3.5).

Таблиця 3.5

Результати елементного аналізу зразків ZnO/CuO

№ Зразка	C, %	O, %	Si, %	Ca, %	Cu, %	Zn, %	Total
1	1,8	18,52	2,65	1,05	4,69	71,29	100
2	1,22	16,14	0	0	7,35	75,29	100

Наявність додаткових елементів свідчить про взаємодію зі скляною підкладкою.

## ВИСНОВКИ

Робота була присвячена аналізу отримання та структурно-морфологічні характеристики низьковимірних матеріалів для електродів літій-іонних акумуляторів на основі ZnO. У результаті проведеного дослідження, можемо зробити наступні висновки:

1. Літературний огляд показав, що наноструктуровані матеріали, зокрема на основі оксидів цинку (ZnO) та нікелю (NiO), є перспективними для використання в якості анодних матеріалів для літій-іонних акумуляторів. Різноманітні архітектурні структури, такі як двовимірні наноаркуші, демонструють значне покращення електрохімічних характеристик, зокрема вищу оборотну ємність та покращену стабільність при циклічному використанні. Висока площа поверхні, забезпечена такими матеріалами, сприяє покращеній взаємодії з електролітом, що підвищує ефективність зберігання літію. Покриття металами, зокрема нікелем, знижує об'ємні зміни під час циклів зарядки-розрядки, що дозволяє забезпечити високу стабільність та довговічність матеріалів. Вуглецеві покриття, у свою чергу, сприяють утворенню стабільного твердого електролітного інтерфейсу (SEI), що запобігає деградації активного матеріалу та покращує загальні електрохімічні характеристики. Проте важливим викликом залишається проблема об'ємних змін під час процесів літіювання, що спричиняють механічну деградацію анодів.

2. Аналіз фізичних основ та критеріїв конденсації речовини в системі плазма-конденсат, підтвердив значущість температури плазми та температури поверхні росту для досягнення термодинамічної рівноваги. Зі збільшенням температури плазми спостерігається зниження різниці хімічних потенціалів ( $\Delta\mu$ ), що наближає процес конденсації до рівноважного стану, зменшуючи енергію десорбції адатомів. Цей процес, описаний через кінетичну теорію бар'єрної нуклеації, дозволяє мінімізувати флуктуаційні об'єднання адатомів у кластери, що створює умови для стабільного формування конденсату. Врахування ефективної енергії десорбції, що включає вплив плазми, сприяє зростанню ймовірності випаровування адатомів, що, в свою чергу, полегшує вбудовування окремих атомів у поверхню росту.



Співвідношення, що характеризують ці процеси, дозволяють кількісно оцінити ступінь наближення системи до термодинамічної рівноваги через відносне пересичення, що є важливим критерієм для контролю та оптимізації умов формування пористих систем цинку.

3. Методика отримання пористих систем цинку за допомогою осесиметричної наносистеми плазмового конденсату (НСПК) демонструє ефективність осадження цинку за умов підвищеного тиску аргону та оптимізованих температурних режимів. У процесі розпилення цинку розпилені атоми термалізуються в зоні термалізації, після чого рухаються до підкладки, де осаджуються, утворюючи пористі структури. Самобалансовані зміни в потоках конденсації та дифузії забезпечують стабільний процес осадження, що підтримується математичною моделлю самоорганізації при малих пересиченнях. Визначальним параметром є температурний вплив плазми на поверхню росту, що сприяє стабільності конденсаційного процесу та забезпечує зворотній вплив на осаджуваний потік. Експериментальні дані підтверджують стабільність технологічного процесу та високу якість конденсатів, що були детально охарактеризовані за допомогою растрової електронної мікроскопії, рентгенівського та енергодисперсійного аналізу, що дозволяє оцінити їх структурні, фазові та елементні характеристики.

4. В результаті проведених експериментів щодо отримання наносистем Zn, ZnO та гетеропереходів ZnO/CuO було встановлено, що при різних технологічних умовах можна отримати наноструктури з характерними властивостями, які визначають їх потенціал для застосування в сенсорних та інших технологіях. У першій серії зразків, отриманих при кімнатній температурі, була сформована полікристалічна структура ZnO з нанометричними зернами, що підтверджується електронною мікроскопією та аналізом електронограми. У другій серії при високих температурах (400°C) утворювалися більші кристали, що також підтверджено методом рентгенівської дифракції. Третя серія зразків, отримана при 400–500°C, показала залежність між потужністю розряду та структурою нанодротів: при збільшенні потужності діаметр нанодротів зменшується, що забезпечує їх більш

однорідну структуру. Результати підтверджують важливість контролю технологічних параметрів для досягнення оптимальних характеристик, зокрема для високочутливих газових сенсорів, де зразки з нанодротоми мінімального діаметра мають найбільшу сенсорну активність. Окиснення зразків за оптимальної температури  $400^{\circ}\text{C}$  та підвищеного тиску кисню сприяло швидшому формуванню бажаної структури, що підтверджує важливість точного регулювання умов для стабільності наноструктур.

5. В результаті проведених експериментів щодо отримання наносистем  $\text{CuO}$  було встановлено, що при кімнатній температурі, як і в випадку з  $\text{ZnO}$ , утворюється оксид міді, а не чистий метал. Зразки першої серії показали наявність моноклінної кристалічної ґратки  $\text{CuO}$ , що підтверджується аналізом електроннограмми. У другій серії, при підвищених температурах, структура зразків виявилася значно стабільнішою, а також було зафіксовано утворення оксиду  $\text{Cu}_2\text{O}$  замість  $\text{CuO}$ , що свідчить про значну залежність структури від температурних умов. Порівняння експериментальних та табличних даних електроннограм дозволило точно ідентифікувати кристалічні структури, що важливо для подальшого застосування цих матеріалів у різних технологічних процесах, зокрема в сенсорних системах.

6. У результаті досліджень гетеропереходу  $\text{ZnO}/\text{CuO}$  було встановлено, що застосування наноструктур на основі оксиду цинку значно покращує сенсорні властивості матеріалу завдяки збільшеному співвідношенню поверхні до об'єму. Це дозволяє залучати більше атомів на поверхні, що взаємодіють у хімічних реакціях, що підвищує чутливість сенсорів. Для формування гетеропереходу було використано нанодроти  $\text{ZnO}$ , на поверхню яких нанесено тонкий шар міді. Осадження міді виявилось нерівномірним, із значним варіаціями по товщині покриття, що підтверджено результатами елементного аналізу. Зазначено, що наявність додаткових елементів, таких як кремній і кальцій, вказує на взаємодію зі скляною підкладкою. Це підтверджує, що створення гетеропереходу  $\text{ZnO}/\text{CuO}$  має значний потенціал для подальшого розвитку сенсорних технологій, зокрема в напрямку підвищення їх чутливості та ефективності.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Шевченко С.Т. Структурно–морфологічні характеристики та електрофізичні властивості пористих конденсатів Zn, Ni, Cu і їх оксидів в поєднанні з C і Si.- Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису. Дис. на здоб.наук. ст. д.філ. за спец. 105. Суми, 2023. 145 с.
2. Arai H, Okada S, Sakurai Y, Yamaki JI. Thermal behavior of  $\text{Li}_{1-y}\text{NiO}_2$  and the decomposition mechanism. *Solid State Ion* 1998;109. [https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(98\)00075-7](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(98)00075-7).
3. Baughman RH, Zakhidov AA, De Heer WA. Carbon nanotubes - The route toward applications. *Science* 2002;297. <https://doi.org/10.1126/science.1060928>.
4. Cabana J, Monconduit L, Larcher D, Palacín MR. Beyond intercalation-based Li-ion batteries: The state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions. *Advanced Materials* 2010;22. <https://doi.org/10.1002/adma.201000717>.
5. Chen CH, Liu J, Stoll ME, Henriksen G, Vissers DR, Amine K. Aluminum-doped lithium nickel cobalt oxide electrodes for high-power lithium-ion batteries. *J Power Sources* 2004;128. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.10.009>.
6. Dall'Asta V., Tealdi C., Resmini A., Anselmi Tamburini U., Mustarelli P., Quartarone E. Influence of the ZnO nanoarchitecture on the electrochemical performances of binder-free anodes for Li storage. *Journal of Solid State Chemistry*. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.12.016>.
7. Dato A, Radmilovic V, Lee Z, Phillips J, Frenklach M. Substrate-free gas-phase synthesis of graphene sheets. *Nano Lett* 2008;8:133. <https://doi.org/10.1021/nl8011566>.
8. Delacourt C, Poizot P, Levasseur S, Masquelier C. Size effects on carbon-free  $\text{LiFePO}_4$  powders: The key to superior energy density. *Electrochemical and Solid-State Letters* 2006;9:352.

9. Deng D, Pan X, Yu L, Cui Y, Jiang Y, Qi J, et al. Toward N-doped graphene via solvothermal synthesis. *Chemistry of Materials* 2011;23. <https://doi.org/10.1021/cm102666r>.
10. Deng D, Pan X, Zhang H, Fu Q, Tan D, Bao X. Freestanding graphene by thermal splitting of silicon carbide granules. *Advanced Materials* 2010;22. <https://doi.org/10.1002/adma.200903519>.
11. Dey A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. *Materials Science and Engineering: B* 2018;229:206–217. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036>.
12. Dimov N, Kugino S, Yoshio M. Carbon-coated silicon as anode material for lithium ion batteries: Advantages and limitations. *Electrochim Acta* 2003;48. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00030-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00030-6).
13. Ding N, Xu J, Yao Y, Wegner G, Lieberwirth I, Chen C. Improvement of cyclability of Si as anode for Li-ion batteries. *J Power Sources* 2009;192. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.03.017>.
14. Dong X, Li L, Zhao C, Liu HK, Guo Z. Controllable synthesis of RGO/FexOy nanocomposites as high-performance anode materials for lithium ion batteries. *J Mater Chem A Mater* 2014;2. <https://doi.org/10.1039/c4ta01804d>.
15. Du Pasquier A, Plitz I, Menocal S, Amatucci G. A comparative study of Li-ion battery, supercapacitor and nonaqueous asymmetric hybrid devices for automotive applications. *J Power Sources* 2003;115. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00718-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00718-8).
16. Fu LJ, Liu H, Li C, Wu YP, Rahm E, Holze R, et al. Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries. *Solid State Sci* 2006;8. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2005.10.019>.
17. Ghiji M, Novozhilov V, Moinuddin K, Joseph P, Burch I, Suendermann B, et al. A review of lithium-ion battery fire suppression. *Energies* 2020;13. <https://doi.org/10.3390/en13195117>.
18. Goriparti S, Miele E, De Angelis F, Di Fabrizio E, Proietti Zaccaria R, Capiglia C. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. *J Power Sources* 2014;257. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.103>.

19. Hong J., Cheng K., Xu G., Stapelberg M., Kuai Y., Sun P., Qu S., Zhang Z., Geng Q., Wu Z., Zhu M., Braun P.V. Novel silicon/copper nanowires as high-performance anodes for lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159927>.
20. Huang X.H., Xia X.H., Yuan Y.F., Zhou F. Porous ZnO nanosheets grown on copper substrates as anodes for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.129>.
21. Kalyani P, Kalaiselvi N. Various aspects of LiNiO<sub>2</sub> chemistry: A review. *Sci Technol Adv Mater* 2005;6. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2005.06.001>.
22. Kamali-Heidari E, Kamyabi-Gol A, Sohi MH, Ataie A. Electrode materials for lithium ion batteries: A review. *J Power Sources* 2018;51:1–12.
23. Kaskhedikar NA, Maier J. Lithium storage in carbon nanostructures. *Advanced Materials* 2009;21. <https://doi.org/10.1002/adma.200901079>.
24. Kim H, Chou CY, Ekerdt JG, Hwang GS. Structure and properties of Li-Si alloys: A first-principles study. *Journal of Physical Chemistry C* 2011;115. <https://doi.org/10.1021/jp1083899>.
25. Kim KS, Zhao Y, Jang H, Lee SY, Kim JM, Kim KS, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature* 2009;457:706–710. <https://doi.org/10.1038/nature07719>.
26. Kong X. W., Zhang R. L., Zhong S. K., Wu L. Electrospinning synthesis of 3D porous NiO nanorods as anode material for lithium-ion batteries. *Materials Science-Poland*. 2016. 34(2), P. 227-232. DOI: <https://doi.org/10.1515/msp-2016-0040>.
27. Kosminska YO, Perekrestov VI. Regularities of self-organization of technological conditions during plasma-arc synthesis of carbon nanotubes. *Diam Relat Mater* 2018;85. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.03.032>.
28. Li H, Zhang N, Li J, Dahn JR. Updating the structure and electrochemistry of Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub> for 0 ≤ x ≤ 1. *J Electrochem Soc* 2018;165. <https://doi.org/10.1149/2.0381813jes>.
29. Li J. et al. Metal-organic frameworks derived yolk-shell ZnO/NiO microspheres as high-performance anode materials for lithium-ion batteries. *Chemical*

*Engineering Journal.* 2018. 1, P. 579-589. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.183>.

30. Liu J, Huang X, Li Y, Ji X, Li Z, He X, et al. Vertically aligned 1D ZnO nanostructures on bulk alloy substrates: Direct solution synthesis, photoluminescence, and field emission. *Journal of Physical Chemistry C* 2007;111. <https://doi.org/10.1021/jp067782o>.

31. Liu J, Li Y, Huang X, Li G, Li Z. Layered double hydroxide nano- and microstructures grown directly on metal substrates and their calcined products for application as Li-ion battery electrodes. *Adv Funct Mater* 2008;18. <https://doi.org/10.1002/adfm.200701383>.

32. Liu J., Li Y., Ding R., Jiang J., Hu Y., Ji X., Chi Q., Zhu Z., Huang X. Carbon/ZnO Nanorod Array Electrode with Significantly Improved Lithium Storage Capability. *Journal of Physical Chemistry C.* 2009. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp900427c>.

33. Liu L., Guo H., Wang Y., et al. Hollow NiO nanotubes synthesized by bio-templates as the high performance anode materials of lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta.* 2013. 114, P. 42-47. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.152>.

34. Liu XY, Wang KX, Chen JS. Template-directed metal oxides for electrochemical energy storage. *Energy Storage Mater* 2016;3. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2015.12.002>.

35. Madian M, Klose M, Jaumann T, Gebert A, Oswald S, Ismail N, et al. Anodically fabricated TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> nanotubes and their application in lithium ion batteries. *J Mater Chem A Mater* 2016;4. <https://doi.org/10.1039/c6ta00182c>.

36. Mados E., Harpak N., Levi G., Patolsky F., Peled E., Golodnitsky D. Synthesis and electrochemical performance of silicon-nanowire alloy anodes. *RSC Advances.* 2021. DOI: <https://doi.org/10.1039/d1ra04703e>.

37. Mizushima K, Jones PC, Wiseman PJ, Goodenough JB. Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (0 < x < 1): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mater Res Bull* 1980;15. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90012-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90012-4).

38. Nitta N, Wu F, Lee JT, Yushin G. Li-ion battery materials: Present and future. *Materials Today* 2015;18. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>.
39. Nunes Simonetti EA, Cardoso de Oliveira T, Enrico do Carmo Machado Á, Coutinho Silva AA, Silva dos Santos A, de Simone Cividanes L. TiO<sub>2</sub> as a gas sensor: The novel carbon structures and noble metals as new elements for enhancing sensitivity – A review. *Ceram Int* 2021;47:17844–17876. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.189>.
40. Pan Q., L. Qin, J. Liu, H. Wang. Flower-like ZnO–NiO–C films with high reversible capacity and rate capability for lithium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*. 2010. 5(20), P. 5780-5785. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.017>.
41. Park KT, Xia F, Kim SW, Kim SB, Song T, Paik U, et al. Facile synthesis of ultrathin ZnO nanotubes with well-organized hexagonal nanowalls and sealed layouts: Applications for lithium ion battery anodes. *Journal of Physical Chemistry C* 2013;117. <https://doi.org/10.1021/jp310428r>.
42. Park MH, Kim MG, Joo J, Kim K, Kim J, Ahn S, et al. Silicon nanotube battery anodes. *Nano Lett* 2009;9. <https://doi.org/10.1021/nl902058c>.
43. Persson K, Sethuraman VA, Hardwick LJ, Hinuma Y, Meng YS, Van Der Ven A, et al. Lithium diffusion in graphitic carbon. *Journal of Physical Chemistry Letters* 2010;1. <https://doi.org/10.1021/jz100188d>.
44. Quartarone E., Dall'Asta V., Resmini A., et al. Graphite-coated ZnO nanosheets as high-capacity, highly stable, and binder-free anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2016. 320, P. 314-321. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.107>.
45. Rossen E, Jones CDW, Dahn JR. Structure and electrochemistry of Li<sub>x</sub>MnyNi<sub>1-y</sub>O<sub>2</sub>. *Solid State Ion* 1992;57. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90164-K](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90164-K).
46. Rougier A, Gravereau P, Delmas C. Optimization of the composition of the Li<sub>1-z</sub>Ni<sub>1+z</sub>O<sub>2</sub> electrode materials: Structural, magnetic, and electrochemical studies. *J Electrochem Soc* 1996;143:1168–1175. <https://doi.org/10.1149/1.1836614>.

47. Schnabel M. et al. Stable SEI Formation on Al-Si-Mn Metallic Glass Li-Ion Anode. *Journal of The Electrochemical Society*. 2021. DOI: 10.1149/1945-7111/ac2d3f.
48. Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* 2007;45. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>.
49. Subrahmanyam KS, Panchakarla LS, Govindaraj A, Rao CNR. Simple method of preparing graphene flakes by an arc-discharge method. *Journal of Physical Chemistry C* 2009;113. <https://doi.org/10.1021/jp900791y>.
50. Tan L, Wang MS, Liu YJ, Xiao XC, Fan LZ, Wang YD. Synthesis of SnO<sub>2</sub> nanorods and hollow spheres and their electrochemical properties as anode materials for lithium ion batteries. *Materials Technology* 2012;27:191–195. <https://doi.org/10.1179/1753555712Y.0000000001>.
51. Tanaka M, Kageyama T, Sone H, Yoshida S, Okamoto D, Watanabe T. Synthesis of lithium metal oxide nanoparticles by induction thermal plasmas. *Nanomaterials* 2016;6:60. <https://doi.org/10.3390/nano6040060>.
52. Teng Y., Mo M., Li Y., Xue J., Zhao H. Amorphous carbon-coated ZnO porous nanosheets: Facile fabrication and application in lithium- and sodium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.191>.
53. Usui H, Kono T, Sakaguchi H. Novel composite thick-film electrodes consisted of zinc oxide and silicon for lithium-ion battery anode. *Int J Electrochem Sci* 2012;7. [https://doi.org/10.1016/s1452-3981\(23\)19541-1](https://doi.org/10.1016/s1452-3981(23)19541-1).
54. Vu A, Qian Y, Stein A. Porous electrode materials for lithium-ion batteries—how to prepare them and what makes them special. *Adv Energy Mater* 2012;2. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200320>.
55. Wang D., Yang Z., Li F., et al. Performance of Si–Ni nanorod as anode for Li-ion batteries. *Materials Letters*. 2011. 65, P. 3227-3229. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.07.022>.



56. Wang J., Sun L., Wu Y., Li M., Jiang K., Fan S. Nanocarbon/Metal Oxide Hybrids for Lithium Ion Batteries. *Nanocarbons for Advanced Energy Storage*. Wiley-VCH. 2015. P. 87-100. DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527681552>.
57. Wang X., Li X., Sun X., Liu Q., He D. Nanostructured NiO electrode for high rate Li-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1039/C0JM04356G>.
58. Whittingham MS. Electrical energy storage and intercalation chemistry. *Science* 1976;192:1126–1127. <https://doi.org/10.1126/science.192.4244.1126>.
59. Xi F., Zhang Z., Wan X., Li S., Ma W., Chen X., Chen R., Luo B., Wang L. High-Performance Porous Silicon/Nanosilver Anodes from Industrial Low-Grade Silicon for Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.0c14157>.
60. Xiao L., Li E., Yi J., Meng W., Wang S., Deng B., Liu J. Enhancing the performance of nanostructured ZnO as an anode material for lithium-ion batteries by polydopamine-derived carbon coating and confined crystallization. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.081>.
61. Xie J, Imanishi N, Zhang T, Hirano A, Takeda Y, Yamamoto O. Li-ion diffusion in amorphous Si films prepared by RF magnetron sputtering: A comparison of using liquid and polymer electrolytes. *Mater Chem Phys* 2010;120. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.11.031>.
62. Yao Y. Carbon based anode materials for lithium-ion batteries. MEng (hons) thesis, University of Wollongong. 2003. URL: <http://ro.uow.edu.au/theses/25>.
63. Yoshio M, Brodd RJ, Kozawa A. *Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies*. New York: Springer; 2009.